

CERAMIC BODY, CERAMIC CARRIER HAVING CATALYST-CARRYING FUNCTION, AND CERAMIC CATALYST BODY AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP2001310128

Publication
date: 2001-11-06

Inventor(s): KOIKE KAZUHIKO; NAKANISHI TOMOHIKO; UEDA TSUYOSHI; TANAKA
MASAICHI

Applicant(s): NIPPON SOKEN INC;; DENSO CORP

Requested
Patent: ☐ JP2001310128

Application
Number: JP20000104994 20000406

Priority Number
(s):

IPC Classification: B01J23/38; B01D53/94; B01J21/14; B01J23/42; B01J23/46; B01J23/63; B01J23/60;
B01J23/62; B01J23/648; B01J23/652; B01J23/656; B01J23/66; B01J23/68;
B01J23/89; B01J32/00; C04B35/00; C04B35/64

EC
Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a ceramic carrier comprising a cordierite honeycomb structure capable of carrying a necessary amount of a catalyst component without the necessity for coating with γ -alumina.

SOLUTION: At least $1 \times 10^{11}/L$ micropores having diameters or widths of at most 1,000 times the diameter of a catalyst component to be carried are formed on the surface of a cordierite honeycomb structure by forming oxygen defects or lattice defects in cordierite crystal lattices or by forming therein minute cracks by thermally impacting. Since the micropores can carry a catalyst component and there is no need for increasing the surface area with γ -alumina, a ceramic carrier having low heat capacity, pressure loss, and thermal expansion coefficient can be obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-310128

(P2001-310128A)

(43) 公開日 平成13年11月6日 (2001. 11. 6)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームト* (参考) |
|--------------------------------------|-------|---------------|-------------------|
| B 0 1 J 23/38 | Z A B | B 0 1 J 23/38 | Z A B A 4 D 0 4 8 |
| B 0 1 D 53/94 | | 21/14 | 4 G 0 3 0 |
| B 0 1 J 21/14 | | 23/42 | A 4 G 0 6 9 |
| 23/42 | | 23/46 | 3 1 1 A |
| 23/46 | 3 1 1 | 23/60 | A |
| 審査請求 未請求 請求項の数98 O L (全 28 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願2000-104994 (P2000-104994)

(22) 出願日 平成12年4月6日 (2000. 4. 6)

(31) 優先権主張番号 特願平11-102547

(32) 優先日 平成11年4月9日 (1999. 4. 9)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-47467 (P2000-47467)

(32) 優先日 平成12年2月24日 (2000. 2. 24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004695

株式会社日本自動車部品総合研究所
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 小池 和彦

愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会
社日本自動車部品総合研究所内

(74) 代理人 100067596

弁理士 伊藤 求馬

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミック体、触媒担持能を有するセラミック担体、セラミック触媒体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 γ -アルミナで被覆することなく、必要量の触媒成分を担持可能なコーディエライトハニカム構造体よりなるセラミック担体を得る。

【解決手段】 コーディエライト結晶格子中に酸素欠陥または格子欠陥を形成し、あるいは熱衝撃を与えて微細なクラックを形成することにより、コーディエライトハニカム構造体表面に、担持する触媒成分の直径の1000倍以下の直径または幅の細孔を、 $1 \times 10^{11}/L$ 以上形成する。この細孔に触媒成分を担持可能であり、 γ -アルミナで比表面積を増加させる必要がないので、低熱容量かつ低圧損で、熱膨張係数の低いセラミック担体を得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒の担持が可能な、結晶格子中に酸素欠陥または格子欠陥の少なくとも1種類を有することを特徴とするセラミック体。

【請求項2】 上記セラミック体がハニカム形状、ペレット形状、または粉末形状の少なくとも1種類の形状よりなる請求項1記載のセラミック体。

【請求項3】 触媒の担持が可能な、微細なクラックを有することを特徴とするセラミック体。

【請求項4】 上記微細なクラックをアモルファス相と結晶相の少なくとも一方に有する請求項3記載のセラミック体。

【請求項5】 上記微細なクラックの幅が100nm以下である請求項3または4記載のセラミック体。

【請求項6】 上記セラミック体がハニカム形状、ペレット形状、または粉末形状の少なくとも1種類の形状よりなる請求項3ないし5いずれか記載のセラミック体。

【請求項7】 セラミック表面に担持する触媒成分イオンの直径の1000倍以下の直径あるいは幅の細孔を有し、この細孔の数が 1×10^{11} 個/L以上であることを特徴とする触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項8】 上記細孔の直径あるいは幅が、担持する触媒成分イオンの直径の1～1000倍であり、この細孔の数が 1×10^{16} 個/L以上である請求項7記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項9】 上記細孔が、セラミック結晶格子中の酸素欠陥または格子欠陥、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミック構成元素の欠損、のうち少なくとも1種類からなる請求項7または8記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項10】 上記セラミックの主成分がコーディエライトである請求項7ないし9いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項11】 担体形状がハニカム形状である請求項7ないし10いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項12】 流路方向の圧壊強度が1MPa以上、流路方向の熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下である請求項7ないし11いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項13】 流路方向の圧壊強度が10MPa以上である請求項12記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項14】 上記細孔を 1×10^{17} 個/L以上含有する請求項7ないし13いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項15】 上記細孔の直径あるいは幅が0.1～100nmである請求項7ないし13いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項16】 上記細孔の深さが担持する触媒成分イ

オンの直径の1/2倍以上である請求項7ないし15いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項17】 酸素量が47重量%未満もしくは48重量%より多い請求項10ないし15いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項18】 コーディエライト結晶の結晶軸のうち、 b_0 軸の格子定数が16.99より大きいまたは16.99より小さい請求項10ないし15いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項19】 酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも1種類をコーディエライトの単位結晶格子に1個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上含有する請求項10ないし15いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項20】 上記コーディエライト結晶を $4 \times 10^{-5}\%$ 以上含有する請求項19記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項21】 酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも1種類をコーディエライトの単位結晶格子当たり 4×10^{-8} 個以上含有する請求項10ないし15いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項22】 上記欠陥をコーディエライトの単位結晶格子当たり 4×10^{-7} 個以上含有する請求項21記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項23】 コーディエライト組成を主成分として含有するハニカム構造体よりなり、コーディエライトの結晶格子中に酸素欠陥を有し、ハニカム構造体中に含まれる酸素量が47重量%未満であることを特徴とする触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項24】 上記酸素欠陥が、減圧雰囲気、還元雰囲気、または低酸素濃度雰囲気中で焼成することにより形成される請求項23記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項25】 上記焼成雰囲気が、真空度が4000Pa以下の減圧雰囲気、還元ガス雰囲気、または酸素濃度0%以上3%未満の低酸素濃度雰囲気である請求項24記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項26】 上記酸素欠陥が、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の小さい元素で置換することにより形成される請求項23記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項27】 コーディエライト結晶の結晶軸のうち、 b_0 軸の格子定数が16.99より小さい請求項23ないし26いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項28】 コーディエライト組成を主成分として含有するハニカム構造体よりなり、コーディエライトの結晶格子中に格子欠陥を有し、ハニカム構造体中に含まれる酸素量が48重量%より多いことを特徴とする触媒

担持能を有するセラミック担体。

【請求項29】 上記格子欠陥が、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換することにより形成される請求項28記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項30】 コーディエライト結晶の結晶軸のうち、 b_0 軸の格子定数が16.99より大きいまたは16.99より小さい請求項28または29記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項31】 コーディエライト組成を主成分として含有するハニカム構造体よりなり、アモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを有することを特徴とする触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項32】 アルカリ金属元素あるいはアルカリ土類金属元素を合計で0.05重量%以上含有する請求項31記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項33】 上記微細なクラックが幅100nm以下であり、熱衝撃または衝撃波を与えることによって形成される請求項31または32記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項34】 コーディエライト組成を主成分として含有するハニカム構造体よりなり、酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも1種類を有し、かつアモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを有することを特徴とする触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項35】 上記欠陥または上記欠陥と上記微細なクラックを合計で 1×10^{16} 個/L以上有する請求項31ないし34いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項36】 コーディエライト組成を主成分として含有するハニカム構造体よりなり、ハニカム構造体中に含まれる酸素量が47重量%未満もしくは48重量%より多く、かつアモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを有することを特徴とする触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項37】 コーディエライト組成を主成分として含有するハニカム構造体よりなり、コーディエライト結晶の結晶軸のうち、 b_0 軸の格子定数が16.99より大きいまたは16.99より小さく、かつアモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを有することを特徴とする触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項38】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなるセラミック担体を製造する方法において、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、減圧雰囲気または還元雰囲気中で焼成することを特徴とする触媒担持能を有するセラミック担体の製造方法。

【請求項39】 上記焼成雰囲気が、真空度が4000Pa以下の減圧雰囲気、または還元ガス雰囲気である請求項38記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項40】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなるセラミック担体を製造する方法において、コーディエライト化原料となるSi源、Al源、Mg源の少なくとも一部に、Si、Al、Mgの少なくとも一種類を含み酸素を含まない化合物を使用し、該コーディエライト化原料を成形、脱脂した後、酸素濃度0%以上3%未満の低酸素濃度雰囲気中で焼成することを特徴とするセラミック担体の製造方法。

【請求項41】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなるセラミック担体を製造する方法において、コーディエライト化原料となるSi源、Al源、Mg源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりにこれら元素より価数の小さな元素を含む化合物で置換し、該コーディエライト化原料を成形、脱脂した後、減圧雰囲気、還元雰囲気、酸素含有雰囲気または酸素非含有雰囲気中で焼成することを特徴とするセラミック担体の製造方法。

【請求項42】 上記焼成雰囲気が、真空度が4000Pa以下の減圧雰囲気、還元ガス雰囲気、酸素含有雰囲気または酸素非含有雰囲気である請求項41記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項43】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなるセラミック担体を製造する方法において、コーディエライト化原料となるSi源、Al源、Mg源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりにこれら元素より価数の大きな元素を含む化合物で置換し、該コーディエライト化原料を成形した後、大気雰囲気中で焼成することを特徴とするセラミック担体の製造方法。

【請求項44】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなるセラミック担体を製造する方法において、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、焼成した後、所定温度に加熱し、次いで急冷することを特徴とするセラミック担体の製造方法。

【請求項45】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなるセラミック担体を製造する方法において、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形した後、焼成し、冷却する過程で、所定温度から急冷することを特徴とするセラミック担体の製造方法。

【請求項46】 コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、所定温度に加熱し、次いで急冷する請求項38ないし43いずれか記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項47】 コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、冷却する過程で、所定温度から急冷する請求

項38ないし43いずれか記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項48】 上記所定温度と急冷後の温度の差が900℃以下である請求項44ないし47いずれか記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項49】 コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、衝撃波を与える請求項38ないし43いずれか記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項50】 上記衝撃波を超音波あるいは振動で与える請求項49記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項51】 上記コーディエライト化原料にアルカリ金属元素あるいはアルカリ土類金属元素の化合物を添加する請求項38ないし50いずれか記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項52】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなるセラミック担体を製造する方法において、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、焼成した後、高温高圧水、超臨界流体またはアルカリ溶液に浸すことを特徴とするセラミック担体の製造方法。

【請求項53】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなるセラミック担体を製造する方法において、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、焼成した後、ドライエッチングまたはスパッタエッチングすることを特徴とするセラミック担体の製造方法。

【請求項54】 ハニカム構造体よりなり、酸素吸蔵能を有する物質を含有することを特徴とする触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項55】 上記酸素吸蔵能を有する物質としてCeO₂を0.01重量%以上含有する請求項54記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項56】 コーディエライト組成を主成分とする請求項54または55記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項57】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなり、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgのうち、少なくとも1種類の一部をCeで置換したことを特徴とする触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項58】 担体表面にコート層を形成することなしに酸素吸蔵能を有する助触媒を担持させて酸素吸蔵能を付与した請求項7ないし37いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項59】 担体表面にコート層を形成することなしに酸素吸蔵能を有する助触媒の前段階物質を担持し、熱処理することで酸素吸蔵能を付与した請求項7ないし37いずれか記載の触媒担持能を有する触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項60】 コーディエライト結晶格子中に、酸素

欠陥および格子欠陥のうち少なくとも1種類を有する請求項54ないし59いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項61】 アモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを有する請求項54ないし60いずれか記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項62】 上記微細なクラック幅が100nm以下である請求項61記載の触媒担持能を有するセラミック担体。

【請求項63】 コーディエライト組成を主成分とするコーディエライトハニカム構造体よりなるセラミック担体を製造する方法において、コーディエライト化原料となるSi源、Al源、Mg源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりにCeを含む化合物で置換し、該コーディエライト化原料を成形、脱脂した後、真空度が4000Pa以下の減圧雰囲気、還元雰囲気、酸素含有雰囲気または酸素非含有雰囲気中で焼成することを特徴とするセラミック担体の製造方法。

【請求項64】 コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、所定温度に加熱し、次いで急冷する請求項63記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項65】 コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、冷却する過程で、所定温度から急冷する請求項63記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項66】 上記所定温度と急冷後の温度の差が900℃以下である請求項64または65記載のコーディエライトハニカム構造体の製造方法。

【請求項67】 コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、衝撃波を与える請求項63記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項68】 上記衝撃波を超音波あるいは振動で与える請求項67記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項69】 得られたコーディエライトハニカム構造体の表面に、コート層を形成することなしに、酸素吸蔵能を有する助触媒を担持する請求項38ないし53いずれか記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項70】 得られたコーディエライトハニカム構造体の表面に、コート層を形成することなしに、酸素吸蔵能を有する助触媒の前段階物質を担持し、熱処理する請求項38ないし53いずれか記載のセラミック担体の製造方法。

【請求項71】 請求項7ないし37、54ないし62いずれか記載のセラミック担体に触媒成分を直接担持してなるセラミック触媒体。

【請求項72】 セラミック担体表面にコート層を形成することなしに触媒成分を直接担持してなることを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項73】 セラミック担体表面にコート層を形成

することなしに触媒成分を直接担持してなり、触媒成分となる金属元素の含有量が0.01重量%以上で、かつ上記担体表面上における触媒成分粒子間の平均間隔が0.1~1000nmであることを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項74】 上記触媒成分粒子間の平均間隔が0.1~100nmである請求項73記載のセラミック触媒体。

【請求項75】 上記触媒成分が触媒能を有する金属および触媒能を有する金属酸化物の少なくとも1種類である請求項71ないし74いずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項76】 上記触媒能を有する金属が貴金属であり、上記触媒能を有する金属酸化物がV、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sn、Pbのうち少なくとも1つ以上の金属を含む酸化物である請求項75記載のセラミック触媒体。

【請求項77】 セラミック担体表面に直径または幅が0.1~100nmの多数の細孔を有する請求項71ないし76いずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項78】 上記セラミック担体として、請求項71ないし76、54ないし62いずれか記載のセラミック担体を用いる請求項72ないし77いずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項79】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体よりなり、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgのうち、少なくとも1種類の一部を触媒能を有する金属で置換したことを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項80】 上記触媒能を有する金属を0.01重量%以上含有する請求項79記載のセラミック触媒体。

【請求項81】 上記触媒能を有する金属を0.01重量%以上、 CeO_2 を0.01重量%以上含有する請求項79記載のセラミック触媒体。

【請求項82】 上記触媒能を有する金属が貴金属、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sn、Pbのうち少なくとも1つ以上の金属である請求項79ないし81いずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項83】 上記コーディエライトハニカム構造体が、コーディエライト結晶格子中に、酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも1種類を有し、これら欠陥に触媒成分を担持している請求項79ないし82いずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項84】 上記コーディエライトハニカム構造体が、アモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを有し、これらクラックに触媒成分を担持している請求項79ないし83いずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項85】 上記微細なクラック幅が100nm以下である請求項84記載のセラミック触媒体。

【請求項86】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体を担体とするセラミック触媒体を製造する方法において、コーディエライト化原料となるSi源、Al源、Mg源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりに貴金属を含む化合物で置換し、該コーディエライト化原料を成形、脱脂した後、真空度が4000Pa以下の減圧雰囲気、還元雰囲気、酸素含有雰囲気または酸素非含有雰囲気中で焼成することを特徴とするセラミック触媒体の製造方法。

【請求項87】 コーディエライト組成を主成分とするハニカム構造体を担体とするセラミック触媒体を製造する方法において、コーディエライト化原料となるSi源、Al源、Mg源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりに貴金属を含む化合物およびCeを含む化合物で置換し、該コーディエライト化原料を成形、脱脂した後、真空度が4000Pa以下の減圧雰囲気、還元雰囲気、酸素含有雰囲気または酸素非含有雰囲気中で焼成することを特徴とするセラミック触媒体の製造方法。

【請求項88】 コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、所定温度に加熱し、次いで急冷する請求項86または87記載のセラミック触媒体の製造方法。

【請求項89】 コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、冷却する過程で、所定温度から急冷する請求項86または87記載のセラミック触媒体の製造方法。

【請求項90】 上記所定温度と急冷後の温度の差が900℃以下である請求項88または89記載のセラミック触媒体の製造方法。

【請求項91】 コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、衝撃波を与える請求項86または87記載のセラミック触媒体の製造方法。

【請求項92】 上記衝撃波を超音波あるいは振動で与える請求項91記載のセラミック触媒体の製造方法。

【請求項93】 請求項71ないし85記載のセラミック触媒体を製造する方法であって、セラミック担体に触媒成分および/または触媒成分の前段階物質をCVD法またはPVD法を用いて直接担持するセラミック触媒体の製造方法。

【請求項94】 請求項71ないし85記載のセラミック触媒体を製造する方法であって、セラミック担体に触媒成分および/または触媒成分の前段階物質を超臨界流体を用いて直接担持するセラミック触媒体の製造方法。

【請求項95】 請求項71ないし85記載のセラミック触媒体を製造する方法であって、セラミック担体に触媒成分および/または触媒成分の前段階物質を水よりも表面張力の小さな溶媒を用いて担持させるセラミック触媒体の製造方法。

【請求項96】 請求項71ないし85記載のセラミッ

ク触媒体を製造する方法であって、セラミック担体に触媒成分および／または触媒成分の前段階物質を水よりも表面張力の小さな溶媒を用いて振動を与えながらまたは真空脱泡しながら担持させるセラミック触媒体の製造方法。

【請求項97】 請求項71ないし85記載のセラミック触媒体を製造する方法であって、セラミック担体に触媒成分を、同一組成あるいは異なる組成で複数回に分けて担持させるセラミック触媒体の製造方法。

【請求項98】 上記コーディエライトは、理論組成が $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ で表される請求項10ないし97いずれか記載のセラミック担体、セラミック触媒体およびその製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車エンジン等の内燃機関の排気ガスを浄化する触媒を担持するコーディエライトハニカム構造体等のセラミック担体とこれを用いたセラミック触媒体、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】排ガス浄化用触媒の触媒担体としては、従来より、耐熱衝撃性に優れたコーディエライトのハニカム構造体の表面をγ-Al₂O₃で被覆（コート）したものが広く使用されている。これは、コーディエライトハニカム構造体が比表面積が小さく、そのままでは必要な量の触媒成分を担持させることができないため、比表面積が大きいγ-Al₂O₃をコーディエライトハニカム構造体のセル壁表面にコートした後、Pt等の触媒成分を担持させている。

【0003】近年、排ガス規制が強化されるのに伴い、エンジンスタート直後の炭化水素排出量を低減するため、触媒の早期活性化が要求されている。この要求に対応する方法の1つとして、触媒担体の熱容量を下げて、触媒を速やかに活性温度まで昇温させることが挙げられる。このため、従来の触媒担体において、熱容量を低減する方法としてコーディエライトハニカム構造体のセル壁厚を薄肉とすることが検討されている。ところが、薄肉化により熱容量を低減することは可能であるが、セル壁表面へのγ-Al₂O₃のコート量は同じであるため、熱容量の低減効果が小さくなってしまふ不具合があった。

【0004】また、コーディエライトハニカム構造体のセル壁厚を薄くすることにより、圧損を低減する効果も期待できるが、γ-Al₂O₃のコートによって、熱容量の場合と同様に低減効果が小さくなってしまふ。加えて、コーディエライトハニカム構造体自体の熱膨張係数は約 $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度と小さいものの、γ-Al₂O₃をコートすると、触媒担体としての熱膨張係数は約 $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度に大きくなる。そのため、耐熱

衝撃性がコーディエライトハニカム構造体の場合より大幅に低下する問題があった。

【0005】そこで、コーディエライトハニカム構造体自体の比表面積を向上させ、γ-Al₂O₃の塗布を必要としないコーディエライトハニカム構造体を得る方法が、種々検討されている。例えば、特公平5-50338号公報には、コーディエライトハニカム構造体を酸処理および熱処理することにより、比表面積を向上させる方法が開示されている。この方法により、比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ 以下から約 $30\text{m}^2/\text{g}$ 程度まで向上することが記載されているが、この方法では、コーディエライトハニカム構造体の強度が著しく低下する問題がある。これは、酸処理により、コーディエライトからMgO、Al₂O₃を選択的に溶出させることにより比表面積を向上させているため、コーディエライトの結晶格子そのものが破壊されてしまうからで、その結果としてハニカム構造体としての強度が低下することになる。

【0006】ハニカム構造体の強度は、排ガス浄化用触媒コンバータに組付けるためには、ハニカム構造体の流路方向の圧壊強度が10MPa以上であることが必要である。この要求を満たそうとすると、上記従来方法の処理を施したコーディエライトハニカム構造体は、セル密度400cps iでセル壁厚を150μmより薄くすることができない。ところが、セル密度400cps iでセル壁厚150μmのコーディエライトハニカム構造体の熱容量は、同じセル密度でセル壁厚120μmのコーディエライトハニカム構造体を180g/Lのγ-Al₂O₃で被覆したものと同等の熱容量となる。また、セル密度400cps iでセル壁厚85μmのコーディエライトハニカム構造体が製造可能な現状を踏まえると、上記従来方法では、触媒担体としての熱容量の低減に効果があるとはいえない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記実情から、排ガス浄化用触媒用のコーディエライトハニカム構造体には、セル壁厚が120μm以下で流路方向の圧壊強度が10MPa以上であり、しかもγ-Al₂O₃で被覆することなしに必要な量の触媒成分を担持させることが可能であることが要求される。すなわち、本発明の目的は、セラミック担体自体に必要な量の触媒成分を担持可能とすることにより、比表面積増加のためにγ-Al₂O₃でコートする必要をなくし、自動車の排ガス浄化用触媒等の触媒担体に用いられて、熱容量および圧損を低減できるとともに、熱膨張係数を低下させることができるセラミック担体とセラミック触媒体およびその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、セラミック担体に触媒成分を直接担持するために必要な細孔の条件に着目し、セラミック表面に、担持する触媒成分イオ

ンの直径の1000倍以下、好ましくは1~1000倍の直径あるいは幅の細孔を有し、この細孔が 1×10^{11} 個/L以上、好ましくは 1×10^{16} 個/L以上、より好ましくは 1×10^{17} 個/L以上存在するセラミック担体が、 γ -アルミナ等をコートすることなく、必要量の触媒成分を担持可能であることを見出した。この細孔は、具体的には、セラミック結晶中の酸素欠陥や格子欠陥といった欠陥、セラミック表面に形成される微細なクラック、セラミックを構成する元素の欠損、等によって形成できる。これら細孔は、少なくとも1種類がセラミック担体に形成されていればよく、複数種類を組み合わせることもできる。

【0009】セラミック担体は、例えば、理論組成が $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ で表されるコーディエライトを主成分として含有し、ハニカム形状の担体形状を有するコーディエライトハニカム構造体が好適に使用される。触媒成分イオンの直径は、通常、0.1nm程度であるので、コーディエライトハニカム構造体の表面に形成される細孔の直径あるいは幅は、その1~1000倍の0.1~100nm、細孔の深さは、触媒成分イオンの直径の1/2倍以上、つまり0.05nm以上であることが好ましい。セラミック担体は、このような細孔を上記所定数以上有することにより、必要な強度を確保しながら、触媒成分の直接担持を可能にする。

【0010】セラミック担体が、酸素欠陥や格子欠陥からなる細孔を有する場合、細孔の数はコーディエライトハニカム構造体中の酸素量に大きく関係し、細孔を上記所定数以上とするためには、コーディエライトハニカム構造体の酸素量が47重量%未満もしくは48重量%より多くなるようにする。また、コーディエライト結晶の結晶軸のうち、 b_0 軸の格子定数が16.99より大きいまたは16.99より小さくなるようにするとよい。具体的には、コーディエライトハニカム構造体が、酸素欠陥あるいは格子欠陥の少なくとも1種類を単位結晶格子に1個以上有するコーディエライト結晶を 4×10^{-6} %以上、好ましくは、 4×10^{-5} %以上含有する、あるいは、酸素欠陥あるいは格子欠陥の少なくとも1種類をコーディエライトの単位結晶格子当たり 4×10^{-8} 個以上、好ましくは、 4×10^{-7} 個以上含有すると、セラミック担体の細孔の数が、 1×10^{16} 個/L以上、好ましくは 1×10^{17} 個/L以上となる。

【0011】一般に触媒成分を担持する場合、触媒成分イオンを溶媒に溶解し、この溶液にセラミック担体を浸漬することによって触媒を担持している。従来の γ -アルミナでコートしたコーディエライトハニカム構造体の場合、触媒成分が担持される γ -アルミナの細孔径は、通常、2nm程度であるが、触媒金属粒子は、通常、5nm程度と γ -アルミナの細孔径より大きい。このことから γ -アルミナの細孔は触媒金属粒子を保持するというよりは、触媒担持時に触媒成分イオンを保持するため

に必要と考えられる。触媒成分イオンの直径と、直径あるいは幅が同等以上の細孔、すなわち0.1nm以上の直径あるいは幅を有する細孔であれば、触媒成分のイオンを保持することが可能である。ただし、ハニカム構造体の強度を確保するためには、細孔の直径あるいは幅が触媒成分イオンの直径の1000倍程度以下であることが必要で、これは直径が0.1nmの場合、100nm以下となる。また、細孔の深さは、担持する触媒成分イオンの直径の1/2倍以上あれば、触媒成分イオンを保持可能である。

【0012】欠陥やクラックからなる細孔は極めて微細であり、通常の方法では比表面積を測定することができないため、本発明では、所定量の触媒成分を担持するに必要な細孔の数を規定する。現在使用されている三元触媒に担持されている触媒金属は、ハニカム構造体の容積1L当たりにおよそ1.5gである。触媒金属が排ガス浄化性能を現すためには、触媒金属粒子の直径が1000nm程度好ましくは20nm程度より小さい必要がある。ハニカム構造体(容積1L)に担持されている触媒金属重量がW(g)で、その触媒金属全てが半径r(cm)の球であると仮定すると、担持された触媒金属粒子の数N(個)は次式(1)で求められる。式中、 ρ は触媒金属の密度(g/cm³)である。

【0013】

【数1】

$$N \times \left(\frac{4}{3} \right) \pi r^3 \times \rho = W$$

【0014】現在使用されている三元触媒と同じ1.5g/Lの白金が担持され、その白金粒子の直径が全て1000nmであるとする、担持された白金粒子の数は、上記式(1)から 1.34×10^{11} 個/L、20nmであるとする 1.67×10^{16} 個/Lである。ここで、白金の密度 ρ は21.45g/cm³として求めた。触媒金属を担持するためには、触媒金属粒子1個に対しておよそ1個の細孔が必要であるため、触媒金属粒子を直接担持するために必要な細孔の数は、少なくとも 1×10^{11} 個/Lないしそれ以上、好ましくは 1×10^{16} 個/Lないしそれ以上である。また、触媒金属粒子の平均直径が全て10nm程度になると、浄化性能は三元触媒と同等となる。この時の触媒金属粒子の個数は、上記式(1)から 1.34×10^{17} 個/Lであり、必要とされる細孔の数は、 1×10^{17} 個/L以上であるとより好ましい。

【0015】一方、セル壁厚100 μ m、セル密度400cps(1平方インチ当たりのセル個数)のコーディエライトハニカム構造体の重量は、容積1L当たり約230gである。これが全てコーディエライト($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_{15}\text{O}_{18}$)からなっていると、コーディエライト結晶の数は次式(2)で求められる。

【0016】

【数2】

コーディエライト

$$\begin{aligned}\text{結晶の数} &= (\text{ハニカム重量} / \text{コーディエライト分子量}) \times \text{アボガドロ数} \\ &= (230 / 584.95) \times 6 \times 10^{23} \\ &= 2.36 \times 10^{23} \text{ (個/L)}\end{aligned}$$

【0017】コーディエライトハニカム構造体に酸素欠陥または格子欠陥が 1×10^{16} 個/L あり、結晶1個には欠陥が1個しか形成されないとすると、コーディエライト結晶全体に対する欠陥を有する結晶の割合は次式

(3) で求められる。

【0018】

【数3】

$$\begin{aligned}\text{欠陥を有する結晶の割合} &= (\text{欠陥の数} / \text{コーディエライト結晶の数}) \times 10^2 \\ &= (1 \times 10^{16} / 2.36 \times 10^{23}) \times 10^2 \\ &= 4 \times 10^{-6} \times 10^2 \\ &= 4 \times 10^{-4} \text{ (\%)}\end{aligned}$$

となる。また、欠陥が 1×10^{17} 個の場合には 4×10^{-5} % となる。

【0019】コーディエライト結晶1個あたりに含有される欠陥の数も、上記(3)と同様に(欠陥の数/コーディエライト結晶の数)で求められる。すなわち、欠陥が 1×10^{16} 個/L の場合は、単位結晶格子当たりの欠陥の数が 4×10^{-8} 個、欠陥が 1×10^{17} 個/L の場合には、単位結晶格子当たりの欠陥の数は 4×10^{-7} 個となる。

【0020】本発明では、コーディエライトハニカム構造体に触媒担持能を持たせるために、(1)コーディエライト結晶格子に酸素欠陥や格子欠陥(金属空格子点、格子歪)を形成する、(2)アモルファス相および結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを形成する、(3)液相法によりコーディエライト構成元素や不純物を溶出させて欠損を形成する、(4)気相法により化学的ないし物理的に欠損を形成する、(5)酸素吸蔵能を有する物質を含有させる、といった方法で細孔を形成する。本発明では、これら細孔を上記所定数以上形成することにより、γ-アルミナをコートすることなく直接触媒成分を担持可能である。また、これらの方法で形成される細孔は、従来のように、セラミック結晶格子を破壊することがないので、セル壁厚を薄くしても流路方向の圧壊強度を10MPa以上、熱膨張係数を 1×10^{-6} /℃以下とすることができる。これらの方法により触媒担持能を持たせたコーディエライトハニカム構造体について以下に説明する。

【0021】始めに、(1)のコーディエライトの結晶格子に酸素欠陥・格子欠陥(金属空格子点と格子歪)を有したコーディエライトハニカム構造体について説明する。触媒成分の担持を可能とする欠陥には、酸素欠陥と格子欠陥がある。このうち、酸素欠陥は、コーディエライト結晶格子を構成するための酸素が不足することにより生ずる欠陥で、酸素が抜けたことにより形成される細

孔に触媒成分を担持できる。必要量の触媒成分の担持を可能とするには、ハニカム構造体中に含まれる酸素量が47重量%未満となるようにするのがよい。

【0022】格子欠陥は、コーディエライト結晶格子を構成するために必要な量以上の酸素を取り込むことにより生じる格子欠陥で、結晶格子の歪みや金属空格子点によって形成される細孔に触媒成分を担持することが可能となる。具体的には、ハニカム構造体中に含まれる酸素量が48重量%より多くなるようにするのがよい。

【0023】結晶格子に欠陥を有するコーディエライトハニカム構造体は、ハニカム構造体の焼成雰囲気調整することによって、あるいは特定の出発原料を用いることによって、製造することができる。このうち、酸素欠陥については、①焼成雰囲気を減圧または還元雰囲気とする、②コーディエライト化原料の少なくとも一部に酸素を含まない化合物を用い、低酸素濃度雰囲気中で焼成する、③酸素以外のコーディエライトの構成元素の少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素で置換する、ことにより形成することができる。また、格子欠陥については、④酸素以外のコーディエライトの構成元素の一部を該元素より価数の大きな元素で置換する、ことにより形成することができる。以下、これらの形成方法について順に説明する。

【0024】まず、①の方法により、酸素欠陥を有するコーディエライトハニカム構造体を製造する場合、出発原料としては、コーディエライト化原料として一般に用いられる材料、例えば、タルク ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)、カオリン ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)、カオリンの仮焼物(仮焼カオリン)、アルミナ (Al_2O_3)、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) 等を使用することができる。これら化合物以外にも、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgのうち少なくとも1種類を含む酸化物、水酸化物等をSi源、Al源、Mg源として用いることができる。

【0025】これらコーディエライト化原料を、上記理論組成となるように調合し、バインダ、潤滑剤、保湿剤等の成形助剤、および水を添加して混練し、押出成形することによりハニカム形状に成形する。この成形体を大気中で約500℃以上に加熱し、脱脂した後、減圧雰囲気または還元雰囲気で焼成してハニカム構造体とする。減圧雰囲気で焼成する場合、真空度は4000Pa (30 Torr) 程度ないしそれ以下とするのがよく、焼成は、通常、約1350℃以上で、2時間以上保持することによって行う。

【0026】減圧雰囲気で焼成することにより、焼成時の反応過程で原料中に含まれる酸素が気体となって出ていくため、コーディエライト結晶を構成するための酸素が不足して、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。また、還元雰囲気で焼成する場合も同様であり、水素等の還元ガス雰囲気中で、上記と同様の条件で焼成すると、焼成時の反応過程で原料中に含まれる酸素が還元ガスと反応して抜け出す。このため、コーディエライト結晶を構成するための酸素が不足して、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。コーディエライト化原料として、酸化物のみを用いた場合には、原料中に含まれる酸素のみでコーディエライト結晶を構成するための酸素をまかなうことが可能であるため、減圧雰囲気または還元雰囲気として酸素を取り除く必要がある。

【0027】②の方法により、酸素欠陥を有するコーディエライトハニカム構造体を製造する場合には、コーディエライト化原料となるSi源、Al源、Mg源の少なくとも一部に、Si、Al、Mgの少なくとも1種類を含み酸素を含まない化合物を使用する。これら化合物としては、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも1種類を含む窒化物、フッ化物または塩化物等のハロゲン化物等が挙げられ、Si源、Al源、Mg源のうち、少なくとも1種類について、その一部または全部を酸素を含まない上記化合物とすればよい。その他のコーディエライト化原料は、上記①の方法と同様のものが使用できる。

【0028】このコーディエライト化原料を上記理論組成となるように調合し、上記①の方法と同様にしてハニカム状に成形、脱脂した後、低酸素濃度雰囲気で焼成する。雰囲気中の酸素濃度は、0%以上3%未満、好ましくは0%以上1%以下とし、これにより、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。コーディエライト化原料として酸素を含まない化合物を使用すると、原料中に含まれる酸素だけでは、コーディエライト結晶を構成するための酸素が不足する。そこで、不足する酸素を焼成雰囲気から補給しようとするが、焼成雰囲気の酸素濃度が低いため、反応過程においてコーディエライト結晶を構成するために必要とされるだけの酸素が十分に供給されず、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形

成されることになる。

【0029】このようにコーディエライト化原料として酸素を含まない化合物を使用した場合において、低酸素濃度雰囲気で焼成する代わりに、①の方法のように、減圧雰囲気または還元雰囲気で焼成することもできる。この場合も、反応過程においてコーディエライト結晶を構成するために必要な酸素が十分に供給されないために、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。

【0030】③の方法では、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の小さい元素で置換することにより、酸素欠陥を形成する。この方法によりコーディエライトハニカム構造体を製造する場合は、Si源、Al源、Mg源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりにこれら元素より価数の小さな元素を含む化合物で置換したコーディエライト化原料を使用する。コーディエライトの構成元素の価数は、それぞれ、Si (4+)、Al (3+)、Mg (2+) であるので、このうち少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素を含む化合物とすればよい。これら化合物は、酸化物、水酸化物、窒化物、ハロゲン化物等のいずれを用いてもよく、それ以外のSi源、Al源、Mg源は、通常の原料を用いて、コーディエライト化原料を調製する。これを、同様の方法でハニカム状に成形、脱脂した後、焼成する。焼成雰囲気は、減圧雰囲気、還元雰囲気、大気雰囲気等の酸素含有雰囲気あるいは酸素非含有雰囲気のいずれの雰囲気としてもよい。コーディエライトの構成に必要な酸素は原料中に含まれ、また酸素欠陥は元素置換によるため、酸素濃度に影響されず、酸素濃度0~100%の範囲で酸素欠陥が形成される。

【0031】コーディエライトの構成元素は、Si (4+)、Al (3+)、Mg (2+) と正の電荷を有する。これらを価数の小さな元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が不足し、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO (2-) を放出する。このように、コーディエライトの構成元素を価数の小さな元素で置換することによっても、コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される。

【0032】④の方法では、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換することにより、格子欠陥を形成する。この方法によりコーディエライトハニカム構造体を製造する場合は、Si源、Al源、Mg源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりにこれら元素より価数の大きな元素を含む化合物で置換したコーディエライト化原料を使用する。この場合も、Si、Al、Mgの少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の大きな元素を含

む化合物とし、それ以外のSi源、Al源、Mg源は、通常の原料を用いて、コーディエライト化原料を調製する。これを、同様の方法でハニカム状に成形、脱脂した後、焼成する。④の方法における焼成雰囲気は、大気雰囲気のように、酸素が十分に供給される雰囲気とする必要がある。なお、焼成雰囲気は、大気雰囲気である場合には、焼成中に脱脂が可能であるので、脱脂工程を省略することもできる。

【0033】逆に、コーディエライトの構成元素を価数の大きい元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が過剰となり、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有するO(2-)を必要量取り込む。取り込まれた酸素が障害となって、コーディエライト結晶格子が整然と並ぶことができなくなり、格子欠陥が形成される。

【0034】コーディエライト結晶格子に酸素欠陥が形成される場合、コーディエライトの単位結晶格子に含まれる酸素の量が、酸素欠陥を有しない単位結晶格子よりも少なくなる。また、酸素の抜けた部分がつぶれるように結晶格子が変形するため、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数が小さくなる。一方、コーディエライト結晶格子に格子欠陥が形成される場合、コーディエライトの単位結晶格子に含まれる酸素の量が、格子欠陥を有しない単位結晶格子よりも多くなり、 b_0 軸の格子定数が変化する。具体的には、酸素欠陥が形成されることにより、ハニカム構造体の酸素量が47重量%未満になると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は、17.2より少なくなり、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数は16.99より小さくなる。また、格子欠陥が形成されることにより、ハニカム構造体の酸素量が48重量%を越えると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は、17.6より多くなり、結晶軸の b_0 軸の格子定数は16.99より大きくまたは小さくなる。

【0035】以上のように、本発明では、コーディエライト結晶格子に形成される酸素欠陥または格子欠陥によって、コーディエライトハニカム構造体に必要な量の触媒成分を担持させることが可能となる。なお、これら欠陥の大きさは数オングストーム以下と考えられるため、窒素分子を用いたBET法のような通常の比表面積の測定方法では、比表面積として測定できない。

【0036】次に、(2)のアモルファス相と結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを有するコーディエライトハニカム構造体について説明する。この微細なクラックは、コーディエライトハニカム構造体に①熱衝撃を与える、または②衝撃波を与える、ことによってアモルファス相または結晶相に形成されるもので、これにより形成される多数の細孔に触媒成分を担持できる。触媒成分を担持するには、クラックの幅が触媒成分イオンの直径と同程度以上、通常、0.1nm以上で、深さ

が触媒成分イオンの直径の1/2以上、通常、0.05nm以上であることが必要とされる。ハニカム構造体の強度を確保するためには、クラックは小さい方が好ましく、通常、幅が100nm程度以下、好ましくは幅が10nm程度ないしそれ以下とする。

【0037】①の熱衝撃を与える方法としては、コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷する方法が用いられる。熱衝撃を与えるのは、コーディエライトハニカム構造体内に、コーディエライト結晶相およびアモルファス相が形成された後であればよく、通常の方法で、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成して得られたコーディエライトハニカム構造体を、所定温度に再加熱し、次いで急冷する方法、あるいは、焼成して冷却する過程で、所定温度から急冷する方法のいずれを採用することもできる。熱衝撃によるクラックを発生させるには、通常、加熱温度と急冷後の温度の差(熱衝撃温度差)が約80℃以上であればよく、クラックの大きさは熱衝撃温度差が大きくなるのに伴い大きくなる。ただし、クラックが大きくなりすぎると、ハニカム構造体としての形状の維持が困難になるため、熱衝撃温度差は、通常、約90℃以下とするのがよい。

【0038】コーディエライトハニカム構造体において、アモルファス相は結晶相の周りに層状に存在している。コーディエライトハニカム構造体を加熱した後、急冷することにより熱衝撃を与えると、アモルファス相と結晶相では熱膨張係数に差があるために、この熱膨張係数の差と熱衝撃の温度差に相当する熱応力が、アモルファス相と結晶相の界面付近に作用する。この熱応力にアモルファス相あるいは結晶相が耐えられなくなると、微細なクラックが発生する。また、微細なクラックの発生量は、コーディエライトハニカム構造体中に存在するアモルファス相の量により制御できる。微細なクラックは、アモルファス相と結晶相の境界付近に形成されるため、アモルファス相が多くなれば、それに伴い、形成される微細なクラックも多くなる。

【0039】コーディエライトハニカム構造体中に存在するアモルファス相は、コーディエライト原料中に微量に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素が、ハニカム焼成時にフラックスの働きをしてアモルファス相を形成すると考えられる。そのため、アルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素を添加することによって、アモルファス相の量を増加させて熱衝撃を与えた時の微細なクラックの発生量を増加させることができる。また、この際のアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素の添加量によって、微細なクラックの量を制御することが可能となる。添加による効果を得るには、アルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素を、原料中に不純物として含まれる以上の量、通常、コーディエライトハニカム構造体中にアルカリ金属元素とアルカリ土類金属元素

が、合計で、0.05重量%以上含有されるようにするとよい。なお、これらアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素は、コーディエライト化原料の調製時に、アルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素を含む化合物、例えば、酸化物、水酸化物、炭酸塩として添加することができる。

【0040】熱衝撃の代わりに、②の衝撃波を与える方法によってもアモルファス相または結晶相に微細なクラックを形成することができる。この場合は、ハニカム構造体内の強度の低い部分が衝撃波のエネルギーに耐えられなくなったときに、微細なクラックが発生する。衝撃波を与える方法としては、超音波や振動等があり、微細なクラックの発生量は、衝撃波のエネルギー等により制御可能である。

【0041】上記(1)のようにしてコーディエライト結晶格子に酸素欠陥や格子欠陥を形成したハニカム構造体に、さらに、(2)のようにしてアモルファス相および結晶相の少なくとも一方に多数の微細なクラックを形成することもできる。この場合は、上記(1)に示した方法で酸素欠陥や格子欠陥を有する、酸素量が47重量%未満または48重量%を越え、結晶軸の b_0 軸の格子定数が16.99より大きくまたは小さいハニカム構造体を焼成した後、(2)に示した方法で熱衝撃または衝撃波を与えることにより、酸素欠陥と格子欠陥の少なくとも1種類と、多数の微細なクラックを有するコーディエライトハニカム構造体を得ることができる。必要量の触媒成分を担持するには、酸素欠陥や格子欠陥と微細なクラックが、合計で 1×10^7 個/L以上、好ましくは 1×10^8 個/L以上となっていればよい。②の衝撃波を与える方法によってもアモルファス相または結晶相に微細なクラックを形成することができる。

【0042】(3)の液相法によりコーディエライト構成元素や不純物を溶出させて欠損を形成したコーディエライトハニカム構造体について説明する。この欠損は、コーディエライト結晶中のMg、Alといった金属元素、アモルファス相に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素、またはアモルファス相自身が、高温高圧水、超臨界流体、あるいはアルカリ溶液等の溶液に溶出することによって形成されるもので、これら元素等の欠損により形成される細孔に触媒成分を担持できる。

【0043】コーディエライトハニカム構造体は、通常の方法で、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、大気中で焼成することにより得られ、このコーディエライトハニカム構造体を、高温高圧水、超臨界流体、あるいはアルカリ溶液に浸漬する。これにより、コーディエライト結晶中のMg、Alといった金属元素、アモルファス相に含まれるアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素、またはアモルファス相自身がこれら溶液に溶出して細孔が形成される。細孔の大きさは、溶液の温度、圧力、溶媒等により

制御可能で、具体的には、10MPa、300℃の高温高圧水、 CO_2 等の超臨界流体、水酸化ナトリウム溶液等のアルカリ溶液といった溶液が用いられる。また、上述したように、コーディエライト化原料にアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素を添加することにより、形成されるアモルファス相を調整することができるため、これらの添加量を調整することによっても、細孔の制御が可能である。

【0044】(4)の気相法により化学的ないし物理的に欠損を形成したコーディエライトハニカム構造体について説明する。コーディエライトハニカム構造体をドライエッチングあるいはスパッタエッチングすることにより細孔が形成される。ドライエッチングの場合、反応ガスを高周波等により放電させて、反応ガスを励起状態にする。この反応ガスとコーディエライト構成元素のSi、Al、Mgとが反応すると揮発性物質を形成し、この物質が揮発して排気されることにより、コーディエライトがエッチングされる。このように、コーディエライトが化学的にエッチングされた欠損部分が細孔となり、触媒担持が可能となる。反応ガスとしては CF_4 等が用いられ、これがコーディエライト構成元素と反応して SiF_4 等の揮発性物質が形成される。ドライエッチングの程度は、エッチング時間、反応ガス種類、供給エネルギー等により制御できる。

【0045】スパッタエッチングの場合、高周波等で励起したAr等のプラズマ内にコーディエライトハニカム構造体をおくと、Arイオン等がコーディエライト表面に衝突し、コーディエライト構成元素の単原子あるいは複数個の原子の塊が吹き飛ばされて、コーディエライトがエッチングされる。このように、コーディエライトが物理的にエッチングされた欠損部分が細孔となり、触媒担持が可能となる。スパッタエッチングの程度は、エッチング時間、励起ガス種類、供給エネルギー等により制御できる。

【0046】次に、(5)の酸素吸蔵能を有する物質を含有させたコーディエライトハニカム構造体について説明する。酸素吸蔵能を有する物質、例えば CeO_2 は、雰囲気酸素濃度の変化に伴い、下記式(4)

【0047】

【数4】



で表される可逆反応により酸素の出し入れをする。つまり、雰囲気酸素濃度が高い場合にはCeの価数が4+であるが、酸素濃度が低下すると価数が3+となり、価数の変化により電気的中性が崩れるため、酸素を放出または吸収することにより電気的中性を維持する。このような酸素吸蔵能を有する物質は、従来は三元触媒における助触媒として用いられ、排ガス中の酸素濃度の変動に応じて酸素を出し入れして空燃比を理論空燃比近傍に調整する作用を有している。

【0048】このように複数の価数を取り得るCeをコーディエライトの構成元素と置換する形でコーディエライトハニカム構造体に含有させると、上記(1)の場合と同様に価数の変化を補うために酸素の過不足が生じて、コーディエライトの結晶格子に酸素欠陥または格子欠陥が形成される。この酸素欠陥または格子欠陥が細孔となり、触媒担持が可能となると同時に、コーディエライトハニカム構造体に酸素吸蔵能を付与することができる。すなわち、 γ -アルミナをコートすることなく触媒を直接担持でき、しかも、酸素吸蔵能を有する助触媒を別途担持することなく酸素吸蔵能を発現できる。酸素吸蔵能を持たせるには、コーディエライトハニカム構造体中の CeO_2 含有量を0.01重量%以上とすることが望ましい。

【0049】 CeO_2 を含有するコーディエライトハニカム構造体を得るには、Ceをコーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgのうち、少なくとも1種類の一部と置換させる。置換方法は、上記(1)の場合と同様で、Si源、Al源、Mg源の一部を、Si、Al、Mgの代わりにCeを含む化合物で置換したコーディエライト化原料を用いればよい。大気雰囲気では、通常、Ceの価数は4+であるので、これより価数の小さいMg(2+)、Al(3+)と置換した場合に、上記(1)の④と同様にして格子欠陥が形成されるのはもちろん、Si(4+)と置換しても、通常Ceの一部は価数が3+となっているため、酸素欠陥による細孔が形成される。

【0050】このように置換元素としてCeを用いることで、触媒担持能および酸素吸蔵能を有するコーディエライトハニカム構造体を得ることができる。助触媒としての CeO_2 を担体に担持させた場合には、 CeO_2 が熱劣化により粒成長して酸素吸蔵能を低下させるおそれがあるが、 CeO_2 をコーディエライト構造中に含有させた場合には粒成長が起こらないので、酸素吸蔵能が低下することもない。また、コーディエライトハニカム構造体を焼成した後、上記(2)で示したようにして熱衝撃または衝撃波を与えることによって、微細なクラックを発生させてもよい。これにより、形成される細孔の数が増加し、触媒担持能の向上させることができる。あるいは、上記(1)で示した方法と組み合わせて、Ce以外の置換元素を用いたり、焼成雰囲気を調整して、形成される酸素欠陥または格子欠陥の数を調整することもできる。

【0051】なお、上記(1)～(4)の方法で触媒担持能を持たせたコーディエライトハニカム構造体に、 CeO_2 等の酸素吸蔵能を有する助触媒を担持させて酸素吸蔵能を付与することもできる。この場合、 γ -アルミナをコートすることなく、コーディエライトハニカム構造体が有する細孔を利用して助触媒を担持できるので、触媒担持能に加えて酸素吸蔵能を有するコーディエライ

トハニカム構造体を容易に得ることができる。酸素吸蔵能を有する助触媒を担持させる場合、イオンや錯体のような助触媒の前段階物質を担持させて熱処理することによって担持してもよい。

【0052】以上の各方法により製作した触媒担持能を有するコーディエライトハニカム構造体は、内燃機関の排ガス浄化用触媒等に用いられるセラミック担体として好適に使用される。このセラミック担体は、コーディエライトハニカム構造体が有する細孔に、 γ -アルミナのコートなしに、0.1g/L以上の触媒成分を担持することができる、これにより、低熱容量、高耐熱衝撃性、低圧損なセラミック触媒体が得られる。触媒成分としては、触媒能を有する金属、および触媒能を有する金属の酸化物の少なくとも1種類を用いる。触媒能を有する金属としては、Pt、Pd、Rh等の貴金属が、触媒能を有する金属の酸化物としては、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sn、Pb等の金属のうち少なくとも1つ以上の金属を含む酸化物が使用される。

【0053】触媒成分を担持する方法としては、触媒成分を溶媒に溶解して、コーディエライトハニカム構造体に含浸させ、欠陥やクラック等の細孔内に触媒成分を担持させる液相法その他、CVD法、PVD法等の気相法、超臨界流体を使用する方法等がある。本発明では、コーディエライトハニカム構造体に形成される欠陥やクラック等の細孔が微細であるため、気相法や超臨界流体を使用する方法のように微細な細孔の内部まで入り込みやすい媒体を用いる方法がより望ましい。液相法では、溶媒として水を用いることもできるが、水よりも表面張力の小さな溶媒、例えばメタノール等のアルコール系溶媒を用いることが好ましい。水よりも表面張力の小さな溶媒を用いることで、細孔内に十分浸透させることができる。この際、振動を与えながらあるいは真空脱泡しながら浸漬させると、溶媒が細孔内に入り込みやすくなる。また、触媒成分を同一組成または異なる組成で複数回に分けて、必要な量となるまで担持させるとよい。これらの方法により、細孔をより効果的に活用して、0.5g/L以上の触媒成分を担持することが可能である。

【0054】このようにして得られる本発明のセラミック触媒体は、セラミック担体表面に γ -アルミナのコート層を形成することなしに、必要量の触媒成分が直接、かつ狭い間隔で担持される、浄化性能に優れたセラミック触媒体となる。具体的には、触媒成分を担持した触媒体中の、触媒成分となる金属元素の含有量が0.01重量%以上となるまで担持可能であり、かつセラミック担体表面上に担持されている触媒成分粒子(触媒成分イオンや触媒金属の粒子等)間の平均間隔は0.1~1000nm、好ましくは0.1~100nmと狭い。これは、同じ触媒担持量であれば、触媒成分粒子の大きさがより小さくなり、数はより多くなることを示し、セラミ

ック担体全面に高密度で分布して触媒性能を効果的に発揮できる。

【0055】さらに、本発明では、触媒能を有する金属をコーディエライトハニカム構造体の構成元素と置換することによって、触媒成分を含有するセラミック触媒体を得ることができる。この場合には、Si源、Al源、Mg源の一部を、コーディエライトの構成元素であるSi、Al、Mgの代わりに触媒能を有する金属、好適にはPt、Pd、Rh等の貴金属を含む化合物で置換したコーディエライト化原料を用い、該コーディエライト化原料を、上記(1)に示したのと同様の方法で、成形、脱脂した後、焼成することによってセラミック触媒体を得る。焼成雰囲気は、真空度が4000Pa以下の減圧雰囲気、水素等の還元ガス雰囲気、酸素含有または酸素非含有雰囲気とする。また、触媒能を有する金属に加えて、Ce等の酸素吸蔵能を有する金属を置換金属として用いれば、触媒成分と同時に、酸素吸蔵能を有する助触媒を担持することができる。

【0056】

【実施例】(実施例1、比較例1)コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、および水酸化アルミニウムの各粉末を使用し、これら出発原料をコーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、混練して粘土状としたものを、押し出し成形機を用いて、セル壁厚100 μ m、セル密度400 c p s i (1平方インチ当たりのセル個数)、直径50 mmのハニカム形状に成形した。このハニカム構造体を大気雰囲気中で800℃まで加熱して脱脂した後、真空度 6.7×10^{-4} Pa (5×10^{-6} Torr)まで減圧して、1390℃で2時間保持することにより焼成した(実施例1)。

【0057】得られたハニカム構造体の酸素量、コーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数、コーディエライト結晶の結晶軸の b_0 軸の格子定数、Pt担持量、ハニカム構造体の流路方向の熱膨張係数、および流路方向の圧壊強度を測定して、結果を表1に記した。ここで、ハニカム構造体の酸素量は、酸素・窒素同時分析装置で測定し、コーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数は、ハニカム構造体の酸素量から計算により求めた。コーディエライト結晶の結晶軸の b_0 軸の格子定数は、X線回折の粉末法でのコーディエライト(020)面の回折ピーク位置から求めた。この際、回折ピーク位置の補正のため Mn_2O_3 を測定サンプルに添加し、 Mn_2O_3 (112+面)を基準とした。

【0058】Pt担持量は、Ptを担持させたハニカム構造体を粉碎して蛍光X線装置で測定した。この際、Ptを担持させるための溶媒として、水またはエタノールを用い、塩化白金酸を水とエタノールにそれぞれ0.1 mol/Lの濃度で溶解した溶液に、ハニカム構造体を

含浸、乾燥させた後、大気雰囲気中で800℃、2時間の熱処理を行って、Ptを担持させた。また、熱膨張係数の測定は押棒式熱膨張計法で行い、25℃から800℃の間の平均の熱膨張係数で評価した。ハニカム構造体の流路方向の圧壊強度は、直径1インチで長さ1インチの円柱を切り出し、流路方向に荷重を加えて破壊された時点の圧力を圧壊強度とした。

【0059】次に、比較のため、大気雰囲気中で1390℃で2時間保持することにより焼成を行った以外は同様の方法でコーディエライトハニカム構造体を得た(比較例1)。このハニカム構造体についても同様の評価を行い、結果を表1に併記した。表1に明らかなように、減圧雰囲気中で焼成した実施例1では、比較例1に比べて、ハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が減少し、コーディエライト結晶の結晶軸の b_0 軸の格子定数は小さくなっている。これにより、コーディエライト結晶から酸素が抜け出し、酸素欠陥が形成されていることがわかる。

【0060】

【表1】

| サンプル | 焼成雰囲気 | 酸素量 (wt%) | 酸素数 | 格子定数 b_0 (Å) | Pt 担持量 (g/L) | | 熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | 圧壊強度 (MPa) |
|-------|--|--------------|------|-------------------|--------------|---------|--|---------------|
| | | | | | 水溶液 | エタノール溶液 | | |
| 比較例 1 | 大気雰囲気 | 47.0 | 17.2 | 16.99 | 0 | 0 | 0.47 | 18.0 |
| 実施例 1 | 減圧雰囲気 $6.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ | 45.0 | 16.5 | 16.96 | 1.00 | 13.79 | 0.92 | 11.9 |
| 実施例 2 | 水素雰囲気 | 42.5 | 15.5 | 16.94 | 1.14 | 14.81 | 0.99 | 10.2 |

【0061】また、Pt 担持量は、比較例 1 では溶媒に水、エタノールのいずれを用いた場合も、定量できないほど微量にしか Pt を担持できなかったが、実施例 1 では、溶媒が水の場合で 1.00 g/L 、溶媒がエタノールの場合は 13.79 g/L の Pt を担持することができた。これはハニカム構造体中の酸素欠陥が微小であるために、水のように表面張力が高い溶媒を用いると酸素欠陥近傍に Pt 溶液が接近しにくく、酸素欠陥中に Pt イオンが取り込まれにくいためと考えられる。また、実施例 1 の熱膨張係数は $0.92 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と触媒担体に必要とされる $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下を満足し、流路方向の圧壊強度は、 11.92 MPa と触媒コンバータへの組付け荷重に耐えるのに必要とされる流路方向の圧

壊強度 10 MPa を越えている。

【0062】ここで、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて実施例 1 で形成されたハニカム構造体中の酸素欠陥を観察したところ、酸素欠陥の細孔としての大きさ (直径) は、およそ 0.4 nm であった。これは担持する Pt イオン (0.1 nm 程度) の約 4 倍であるので、上記方法による担持時に Pt イオンを十分保持できる大きさである。

【0063】また、実施例 1 で形成されたハニカム構造体中の酸素欠陥の量は、次のようにして算出される。実施例 1 で形成された酸素欠陥の数は、通常の製造方法により製作された比較例 1 の酸素量と実施例 1 の酸素量の差に相当する分となるので、これに基づいて算出することができる。酸素数の差は 2.0 重量% で、これはコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数として 0.7 個分に相当する。コーディエライトハニカム構造体中に含まれるコーディエライト単位結晶格子数は、 $2.36 \times 10^{23} \text{ 個/L}$ であるので、酸素欠陥の数は、次式に示すように、 $1.65 \times 10^{23} \text{ 個/L}$ になる。

$0.7 \times 2.36 \times 10^{23} = 1.65 \times 10^{23} \text{ 個/L}$
これは、上述した触媒成分の担持に必要な細孔の数である $1 \times 10^{11} \text{ 個/L}$ (好ましくは $1 \times 10^{16} \text{ 個/L}$) をはるかに越える数である。

【0064】これに対し、比較例 1 のコーディエライトハニカム構造体には、数百 nm 程度のマイクロクラックと呼ばれる亀裂が多数存在している。しかし、上述したように、比較例 1 のコーディエライトハニカム構造体の Pt 担持量は定量できない程微量であった。これは、マイクロクラックが担持する Pt イオンの数千倍の幅を有しているため、Pt 担持時に Pt イオンを保持することができないために、Pt 担持量が小さくなったものと考えられる。

【0065】(実施例 2) 実施例 1 と同様の方法でコーディエライト化原料をハニカム形状に成形し、脱脂を行った後、還元ガスである水素雰囲気中において、 1390°C で 2 時間保持することにより焼成した。得られたハニカム構造体の評価を同様に行い、結果を表 1 に併記した。

【0066】表 1 に明らかなように、還元雰囲気焼成することにより、比較例 1 に比べて、ハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が減少し、コーディエライト結晶の b_0 軸の格子定数は小さくなっており、酸素欠陥が形成されていることがわかる。このコーディエライトハニカム構造体に Pt を担持させたところ、溶媒が水の場合で 1.14 g/L 、溶媒がエタノールの場合は 14.81 g/L の Pt を担持することができた。また、熱膨張係数は $0.99 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は 10.2 MPa で、ともに目標値を満足している。

【0067】また、実施例 2 で形成された酸素欠陥の数

を、同様にして算出した。実施例2で形成されたハニカム構造体中の酸素欠陥の数は、比較例1の酸素量と実施例2の酸素量の差に相当する。酸素数の差は4.5重量%で、これはコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数として1.7個分に相当する。コーディエライトハニカム構造体中に含まれるコーディエライト単位結晶格子数は、 2.36×10^{23} 個/Lであるので、酸素欠陥の数は、次式に示すように、 4.01×10^{23} 個/Lになる。

$$1.7 \times 2.36 \times 10^{23} = 4.01 \times 10^{23} \text{個/L}$$

このように、本発明によれば、触媒成分の担持に適当な大きさの細孔を、触媒成分の担持に十分な数形成したコーディエライトハニカム構造体を得ることができる。

【0068】（実施例3～5、比較例2～7）コーディエライト化原料のうち、Si源の10%を酸素を含まない Si_3N_4 とし、その他のSi源、Al源、Mg源としてタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム

を使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料を、実施例1と同様の方法で、ハニカム形状に成形し、脱脂した後、酸素濃度1%とした雰囲気中で、1390℃で2時間保持することにより焼成した（実施例3）。また、コーディエライト化原料として、Al源の10%を酸素を含まない AlF_3 とし、さらにタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して同様の方法で焼成したもの（実施例4）、コーディエライト化原料として、Mg源の10%を酸素を含まない MgCl_2 とし、さらにタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して同様の方法で焼成したもの（実施例5）を製作し、得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価した。結果を表2に示す。

【0069】

【表2】

| サンプル | 置換原料 | 焼成雰囲気 | 酸素量 (wt%) | 酸素数 | 格子定数 b_0 (Å) | Pt担持量 (g/L) | | 熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | 圧壊強度 (MPa) |
|--------|-------------------------|--|--------------|------|-------------------|-------------|---------|--|---------------|
| | | | | | | 水溶液 | エタノール溶液 | | |
| 実施例 3 | Si_3N_4 | 酸素濃度:1% | 46.0 | 16.8 | 16.98 | 0.35 | 3.04 | 0.89 | 13.3 |
| 実施例 4 | AlF_3 | 酸素濃度:1% | 46.0 | 16.8 | 16.98 | 0.24 | 3.44 | 0.94 | 14.3 |
| 実施例 5 | MgCl_2 | 酸素濃度:1% | 46.5 | 17.0 | 16.98 | 0.21 | 2.88 | 0.91 | 12.8 |
| 比較例 2 | Si_3N_4 | 酸素濃度:3% | 47.5 | 17.4 | 16.99 | 0 | 0 | 0.39 | 17.9 |
| 比較例 3 | AlF_3 | 酸素濃度:3% | 47.0 | 17.2 | 16.99 | 0 | 0 | 0.86 | 17.6 |
| 比較例 4 | MgCl_2 | 酸素濃度:3% | 48.0 | 17.6 | 16.99 | 0 | 0 | 0.83 | 17.5 |
| 比較例 5 | Si_3N_4 | 酸素濃度:12% | 47.0 | 17.2 | 16.99 | 0 | 0 | 0.32 | 18.1 |
| 比較例 6 | AlF_3 | 酸素濃度:12% | 47.5 | 17.4 | 16.99 | 0 | 0 | 0.80 | 18.3 |
| 比較例 7 | MgCl_2 | 酸素濃度:12% | 47.5 | 17.4 | 16.99 | 0 | 0 | 0.75 | 17.8 |
| 実施例 6 | Si_3N_4 | 減圧雰囲気 $6.7 \times 10^{-4}\text{Pa}$ | 46.0 | 16.8 | 16.96 | 1.80 | 5.56 | 0.85 | 11.0 |
| 実施例 7 | AlF_3 | 減圧雰囲気 $6.7 \times 10^{-4}\text{Pa}$ | 45.5 | 16.6 | 16.93 | 3.10 | 14.62 | 0.97 | 15.1 |
| 実施例 8 | MgCl_2 | 減圧雰囲気 $6.7 \times 10^{-4}\text{Pa}$ | 46.5 | 17.0 | 16.96 | 1.03 | 7.94 | 0.97 | 12.2 |
| 実施例 9 | AlF_3 | 水素雰囲気 | 43.0 | 15.7 | 16.94 | 1.01 | 12.14 | 0.96 | 10.9 |
| 実施例 10 | MgCl_2 | 水素雰囲気 | 44.5 | 16.3 | 16.96 | 1.26 | 10.91 | 0.98 | 10.7 |

【0070】また、比較のため、上記実施例3～5と同じコーディエライト化原料を用いてハニカム成形体を製作し、それぞれ酸素濃度3%、12%の雰囲気で焼成した（比較例2～7）。得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価し、結果を表2に併記した。

【0071】表2に明らかなように、酸素濃度1%で焼成した実施例3～5では、比較例2～7に比べて、ハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が減少し、コーディエライト結晶の b_0 軸の格子定数が小さくなって、酸素欠陥が形成されていることがわかる。これにPtを担持させたところ、溶媒が水の場合で0.21～0.35 g/L、溶媒がエタノールの場合では2.88～3.44 g/LのPtを担持することができた。また、熱膨張係数は0.89～0.94 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は12.8

～14.3 MPaで、ともに目標値を満足している。

【0072】（実施例6～10）上記実施例3～5と同じコーディエライト化原料を使用し、焼成雰囲気を低酸素濃度雰囲気とする代わりに、真空度 $6.7 \times 10^{-4}\text{Pa}$ （ $5 \times 10^{-6}\text{Torr}$ ）の減圧雰囲気とした以外は同様の方法で、それぞれハニカム構造体を製作した（実施例6～8）。また、上記実施例4と同じコーディエライト化原料を使用し、あるいは、上記実施例5と同じコーディエライト化原料を使用し、焼成雰囲気を還元ガスである水素雰囲気として、同様の方法で焼成したものをそれぞれ製作した（実施例9、10）。得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価し、結果を表2に併記した。

【0073】これら実施例6～10においても、比較例2～7に比べて、ハニカム構造体の酸素量およびコーデ

イエライト単位結晶格子に含まれる酸素数の減少、コーディエライト結晶の b_0 軸の格子定数の減少が見られ、酸素欠陥が形成されていることがわかる。また、Ptの担持量は溶媒が水の場合で1.01~3.10g/L、溶媒がエタノールの場合は5.56~14.62g/Lであり、熱膨張係数は $0.85 \sim 0.98 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ で、流路方向の圧壊強度は10.7~15.1MPaで、ともに目標値を満足している。

【0074】(実施例11~18)コーディエライト化原料として、Si源の10%をSiより価数の小さい元

素の酸化物である、 Fe_2O_3 または Ga_2O_3 とし、さらにタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料を、実施例1と同様の方法で、ハニカム形状に成形し、脱脂した後、大気雰囲気中で、1390℃で2時間保持することにより焼成した(実施例11、12)。得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価し、結果を表3に記した。

【0075】

【表3】

| サンプル | 置換原料 | 焼成雰囲気 | 酸素量 (wt%) | 酸素数 | 格子定数 b_0 (Å) | Pt担持量 (g/L) 水溶液 | 熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) エタノール溶液 | 圧壊強度 (MPa) | 備考 |
|--------|-------------------------|--|--------------|------|-------------------|-----------------------|---|---------------|----------|
| 実施例 11 | Fe_2O_3 | 大気雰囲気 | 46.5 | 17.0 | 16.98 | 0.23 | 2.62 | 12.5 | SiをFeで置換 |
| 実施例 12 | Ga_2O_3 | 大気雰囲気 | 45.5 | 16.6 | 16.98 | 0.15 | 5.31 | 16.7 | SiをGaで置換 |
| 実施例 13 | GeO_2 | 大気雰囲気 | 48.5 | 17.7 | 17.01 | 1.24 | 1.80 | 14.1 | AlをGeで置換 |
| 実施例 14 | MoO_3 | 大気雰囲気 | 48.5 | 17.7 | 16.98 | 0.69 | 0.67 | 11.9 | AlをMoで置換 |
| 実施例 15 | Fe_2O_3 | 大気雰囲気 | 49.5 | 18.1 | 16.96 | 0.28 | 3.96 | 13.3 | MgをFeで置換 |
| 実施例 16 | Ga_2O_3 | 大気雰囲気 | 49.0 | 17.9 | 17.01 | 0.41 | 0.71 | 14.8 | MgをGaで置換 |
| 実施例 17 | GeO_2 | 大気雰囲気 | 48.5 | 17.7 | 17.02 | 0.90 | 2.04 | 12.2 | MgをGeで置換 |
| 実施例 18 | MoO_3 | 大気雰囲気 | 52.0 | 19.0 | 17.01 | 0.27 | 1.25 | 10.8 | MgをMoで置換 |
| 実施例 19 | Fe_2O_3 | 減圧雰囲気 $6.7 \times 10^{-4}\text{Pa}$ | 45.0 | 16.5 | 16.96 | 0.48 | 2.77 | 10.5 | SiをFeで置換 |
| 実施例 20 | Ga_2O_3 | 減圧雰囲気 $6.7 \times 10^{-4}\text{Pa}$ | 44.5 | 16.3 | 16.96 | 0.25 | 6.29 | 11.0 | SiをGaで置換 |
| 実施例 21 | Fe_2O_3 | 水素雰囲気 | 44.0 | 16.1 | 16.94 | 0.68 | 10.15 | 10.0 | SiをFeで置換 |
| 実施例 22 | Ga_2O_3 | 水素雰囲気 | 43.0 | 15.7 | 16.94 | 0.56 | 8.69 | 10.6 | SiをGaで置換 |
| 実施例 23 | Fe_2O_3 | 窒素雰囲気 ($\text{O}_2:0\%$) | 46.5 | 17.0 | 16.98 | 0.25 | 3.01 | 12.4 | SiをFeで置換 |
| 実施例 24 | Ga_2O_3 | 酸素雰囲気 ($\text{O}_2:100\%$) | 45.5 | 16.6 | 16.98 | 0.20 | 4.98 | 16.6 | SiをGaで置換 |

【0076】また、コーディエライト化原料として、Al源の10%をAlより価数の大きい元素の酸化物である、 GeO_2 または MoO_3 とし、さらにタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合したもの

の(実施例13、14)、Mg源の10%をMgより価数の大きい元素の酸化物である、 Fe_2O_3 、 Ga_2O_3 、 GeO_2 、 MoO_3 とし、さらにタルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合したもの

(実施例15~18)についても、実施例11と同様の方法で成形、脱脂、焼成を行ってコーディエライトハニカム構造体を製作した。得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価し、結果を表3に併記した。

【0077】実施例11、12では、コーディエライトの構成元素であるSiを価数の小さな元素で置換しているため、比較例1よりハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が減少し、コーディエライト結晶の b_0 軸の格子定数が小さくなって、酸素欠陥が形成されていることがわかる。また、Pt担持量は、溶媒が水の場合で0.15~0.23g/L、溶媒がエタノールの場合は2.62~5.31g/LのPtを担持することができ、熱膨張係数は $0.86 \sim 0.89 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は12.5~16.7MPaで、ともに目標値を満足している。

【0078】実施例13~18では、コーディエライトの構成元素であるAl、Mgを価数の大きな元素で置換しているため、比較例1よりハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が増加するとともに、コーディエライト結晶の b_0 軸の格子定数が変化しており、格子欠陥が形成されていることがわかる。このハニカム構造体のPt担持量は、溶媒が水の場合で0.27~1.24g/L、溶媒がエタノールの場合は0.67~3.96g/Lであり、結晶格子中に格子欠陥が形成されることによって、Ptを担持量を増大可能であることがわかる。また、熱膨張係数は $0.57 \sim 0.95 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は10.8~14.8MPaで、ともに目標値を満足している。

【0079】(実施例19~22)実施例11、12と同じコーディエライト化原料を使用し、焼成雰囲気を大気雰囲気とする代わりに、真空度 $6.7 \times 10^{-4}\text{Pa}$ ($5 \times 10^{-6}\text{Torr}$)の減圧雰囲気とした以外は同様の方法で、それぞれハニカム構造体を製作した(実施例19、20)。また、実施例11、12と同じコーディエライト化原料を使用し、焼成雰囲気を還元ガスである水素雰囲気とした場合についても、同様にしてハニカム構造体を製作した(実施例21、22)。得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価し、結果を表3に併記した。

【0080】実施例19~22では、コーディエライトの構成元素であるSiを価数の小さな元素で置換しているため、比較例1よりハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が減少し、コーディエライト結晶の b_0 軸の格子定数が小さくなって、酸素欠陥が形成されていることがわかる。このハニカム構造体のPt担持量は、溶媒が水の場合で0.25~0.68g/L、溶媒がエタノールの場合は2.

77~10.15g/Lであった。また、熱膨張係数は $0.91 \sim 0.98 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は10.0~11.0MPaで、ともに目標値を満足している。

【0081】(実施例23、24)実施例11と同じコーディエライト化原料を使用し、焼成雰囲気を大気雰囲気とする代わりに窒素雰囲気(酸素濃度:0%)とした以外は同様の方法でハニカム構造体を製作した(実施例23)。また、実施例12と同じコーディエライト化原料を使用し、焼成雰囲気を大気雰囲気とする代わりに酸素雰囲気(酸素濃度:100%)とした以外は同様の方法でハニカム構造体を製作した(実施例24)。得られたハニカム構造体の各特性を同様の方法で評価し、結果を表3に併記した。

【0082】実施例23、24では、コーディエライトの構成元素であるSiを価数の小さな元素で置換しているため、比較例1よりハニカム構造体の酸素量およびコーディエライト単位結晶格子に含まれる酸素数が減少し、コーディエライト結晶の b_0 軸の格子定数が小さくなって、酸素欠陥が形成されていることがわかる。ここで、実施例23、24を比較すると、焼成雰囲気の酸素濃度が異なるにもかかわらず、これらの特性には大きな違いはない。このことから、焼成雰囲気の酸素濃度は、これら特性には影響を与えないことがわかる。このハニカム構造体のPt担持量は、溶媒が水の場合で0.20~0.25g/L、溶媒がエタノールの場合は3.01~4.98g/Lであった。また、熱膨張係数は $0.85 \sim 0.90 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は12.4~16.6MPaで、ともに目標値を満足している。

【0083】(実施例28~36)コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、実施例1と同様の方法で、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、ハニカム形状に成形した後、大気雰囲気中、1390℃で2時間保持することにより焼成した。得られたコーディエライトハニカム構造体を室温まで冷却した後、熱衝撃温度差+水温の温度まで再加熱して水中に投入することにより熱衝撃を与えた。熱衝撃温度差は表4に示すように150~900℃の範囲で変化させた(実施例25~30)。また、コーディエライトハニカム構造体を焼成した後の冷却過程において、熱衝撃温度差+室温の温度まで冷却されたところでハニカム構造体の流路方向に空気を吹き付けることにより熱衝撃を与えた。熱衝撃温度差は表4に示すように150~900℃の範囲で変化させた(実施例31~36)。

【0084】

【表4】

| サンプル | 熱衝撃温度差 (°C) | Pt 担持量 (g/L) | | 熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | 圧壊強度 (MPa) | 備考 |
|--------|----------------|--------------|---------|--|---------------|------|
| | | 水溶液 | エタノール溶液 | | | |
| 実施例 25 | 150 | 1.35 | 3.43 | 0.29 | 16.8 | 再加熱 |
| 実施例 26 | 300 | 1.57 | 4.22 | 0.29 | 15.9 | 再加熱 |
| 実施例 27 | 450 | 0.88 | 3.18 | 0.32 | 15.1 | 再加熱 |
| 実施例 28 | 600 | 0.90 | 4.26 | 0.37 | 14.2 | 再加熱 |
| 実施例 29 | 750 | 1.44 | 4.61 | 0.37 | 13.6 | 再加熱 |
| 実施例 30 | 900 | 1.06 | 4.77 | 0.36 | 13.0 | 再加熱 |
| 実施例 31 | 150 | 0.98 | 3.33 | 0.29 | 17.0 | 冷却過程 |
| 実施例 32 | 300 | 1.64 | 4.13 | 0.28 | 16.1 | 冷却過程 |
| 実施例 33 | 450 | 1.33 | 3.76 | 0.34 | 15.3 | 冷却過程 |
| 実施例 34 | 600 | 1.20 | 4.01 | 0.38 | 14.8 | 冷却過程 |
| 実施例 35 | 750 | 1.03 | 4.35 | 0.37 | 14.0 | 冷却過程 |
| 実施例 36 | 900 | 1.10 | 4.44 | 0.39 | 13.2 | 冷却過程 |

【0085】この熱衝撃を与えたハニカム構造体をTEM（透過型電子顕微鏡）で観察したところ、コーディエライト結晶層とアモルファス層の境界部において、幅10nm以下の微細なクラックが多数形成されているのが確認された。さらに、得られたハニカム構造体の、Pt担持量、熱膨張係数、流路方向の圧壊強度を同様の方法で評価し、結果を表4に併記した。表4に明らかなように、Pt担持量は、溶媒が水の場合で0.88～1.64g/L、溶媒がエタノールの場合は3.18～4.77g/Lであり、微細なクラックの形成が、Ptの担持を可能にしていることがわかる。また、熱膨張係数は $0.28 \sim 0.39 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は13.0～17.0MPaで、ともに目標値を満足している。

【0086】（実施例37～39）コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用し、Si源の10%をSiより価数の小さい元素の酸化物である Ga_2O_3 として、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、実施例1と同様の方法で、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、ハニカム形状に成形した後、大気雰囲気中、1390℃で2時間保持することにより焼成した。得られたコーディエライトハニカム構造体を室温まで冷却し、320℃まで再加熱した後、水（温度：20℃）中に投入して急冷させることにより熱衝撃を与えた（実施例37）。このコーディエライトハ

ニカム構造体にCVD法によりPtを担持した。まず、キャリアガス（ N_2 ：20L/min）を流しながら、白金アセチルアセトナートを180℃で加熱昇華させることにより、ハニカム構造体に1時間吸着させ、大気雰囲気中、800℃で2時間の熱処理を行った後、Pt担持量を測定したところ、Pt担持量は1.22g/Lであった。

【0087】また、コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用し、Al源の10%をSiより価数の大きい元素の酸化物である GeO_2 として、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、実施例1と同様の方法で、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、ハニカム形状に成形して、加熱、脱脂を行った後、大気雰囲気中、1390℃で2時間保持することにより焼成した。得られたコーディエライトハニカム構造体を室温まで冷却する過程において、320℃になった時点で水（温度：20℃）中に投入して急冷させた。このコーディエライトハニカム構造体にPVD法（スパッタリング）を用いて（実施例38）、または超臨界流体を用いて（実施例39）、Ptを担持した。実施例26では、ターゲットにPt、スパッタガスにArを用い、反応室圧力を1.3Pa、周波数を13.56MHz、供給電極を100Wとして、10分間スパッタリングを行った。また、実施例27では、超臨界流体として CO_2 を用い、5分間浸漬することにより、Ptを

担持させた。これら各実施例につき、Pt担持量を測定したところ、実施例38は1.01g/L、実施例39は1.55g/Lであった。

【0088】実施例37～39のハニカム構造体の特性を同様の方法で評価した結果を表5に示す。表5の酸素量、酸素数、格子定数から実施例37では酸素欠陥が、実施例38、39は格子欠陥が形成されていることがわかる。また、これら各実施例につき、ハニカム構造体のコーディエライト結晶層とアモルファス層の境界付近をTEMで観察したところ、いずれも幅数nm以下の微細なクラックが多数形成されているのが確認された。以上より、コーディエライトの構成元素を価数の異なる元素で置換し、かつ熱衝撃を与えることで、酸素欠陥または格子欠陥による細孔と微細なクラックによる細孔の両方が形成される。また、これら各実施例の熱膨張係数は $0.59 \sim 0.75 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は10.1～10.6MPaで、ともに目標値を満足している。

【0089】

【表5】

| サンプル | 特定原料 | 焼成雰囲気 | 酸素量 (wt%) | 酸素数 | 格子定数 a_0 (Å) | 熱衝撃温度差 ($^{\circ}\text{C}$) | Pt担持量 (g/L) | 熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | 圧壊強度 (MPa) | 備考 |
|-------|-------------------------|-------|--------------|------|-------------------|----------------------------------|----------------|--|---------------|----------------------|
| 実施例37 | Ga_2O_3 | 大気雰囲気 | 45.5 | 16.6 | 18.98 | 300 | 1.22 | 0.75 | 10.6 | SiをGaで置換 再加熱で熱衝撃 |
| 実施例38 | GeO_2 | 大気雰囲気 | 48.5 | 17.7 | 17.01 | 300 | 1.01 | 0.61 | 10.4 | AlをGeで置換 冷却過程で熱衝撃 |
| 実施例39 | GeO_2 | 大気雰囲気 | 48.5 | 17.7 | 17.01 | 300 | 1.55 | 0.59 | 10.1 | AlをGeで置換 冷却過程で熱衝撃 |

【0090】（実施例40～42）コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。このコーディエライト化原料に対して、アルカリ金属元素の化合物として Na_2CO_3 を0.05重量%添加し、さらに、実施例1と同様に

バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加してハニカム形状に成形し、加熱、脱脂を行った後、大気雰囲気中、1390℃で2時間保持することにより焼成した。次いで、コーディエライトハニカム構造体を冷却する過程において、320℃になった時点で水（温度：20℃）中に投入し、急冷させることにより熱衝撃を与えた（実施例40）。また、焼成雰囲気を、真空度4000MPaの減圧雰囲気（実施例41）あるいは還元雰囲気

気である水素雰囲気（実施例41）とした以外は、実施例40と同様にして焼成したコーディエライトハニカム構造体を、室温まで冷却した後、325℃まで再加熱し、エアー（温度：25℃）を吹き付けることによって熱衝撃を与えた。得られたハニカム構造体の熱膨張係数と流路方向の圧壊強度を評価し、結果を表6に示した。

【0091】

【表6】

| サンプル | 熱衝撃温度差 (°C) | 触媒担持量 (g/L) | | 熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | 圧壊強度 (MPa) | 備考 |
|-------|----------------|-------------|-----|--|---------------|--------------------------------------|
| | | Pt | Rh | | | |
| 実施例40 | 300 | 1.2 | 0.2 | 0.42 | 12.1 | Na2CO3 : 0.5wt%添加 大気雰囲気焼成 冷却過程 |
| 実施例41 | 300 | 1.3 | 0.3 | 0.58 | 11.3 | Na2CO3 : 0.5wt%添加 減圧雰囲気焼成 再加熱 |
| 実施例42 | 300 | 1.1 | 0.2 | 0.52 | 10.8 | Na2CO3 : 0.5wt%添加 還元雰囲気焼成 再加熱 |
| 実施例43 | — | 1.9 | 0.2 | 0.38 | 10.6 | 大気雰囲気焼成 超音波照射 |

【0092】得られたハニカム構造体のコーディエライト結晶層とアモルファス層の境界付近をTEMで観察したところ、いずれも幅数nm以下の微細なクラックが多数形成されているのが確認された。また、表6に示されるように、実施例37～39の熱膨張係数は0.42～

0.52 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は10.8～12.1MPaで、ともに目標値を満足している。

【0093】さらに、このハニカム構造体を塩化白金酸0.07mol/L、塩化ロジウム0.05mol/Lを含むエタノール溶液に、超音波をかけながら、10分

間浸漬させた。その後、 1×10^{-5} Pa (1 kgf/cm^2) のエアで余分な溶液を取り除いて乾燥させ、大気雰囲気中で 800°C 、2時間焼成した。蛍光X線により担持された Pt および Rh の定量を行ったところ、実施例 40 は Pt 担持量 1.2 g/L 、Rh 担持量 0.2 g/L 、実施例 41 は Pt 担持量 1.3 g/L 、Rh 担持量 0.3 g/L 、実施例 42 は Pt 担持量 1.1 g/L 、Rh 担持量 0.2 g/L であった。

【0094】一方、 Na_2CO_3 を添加せずに熱衝撃を与えた実施例 29、35 に、同様の方法で Pt および Rh を担持させたところ、実施例 29 は Pt 担持量 0.7 g/L 、Rh 担持量 0.2 g/L 、実施例 35 は Pt 担持量 0.5 g/L 、Rh 担持量 0.2 g/L と、実施例 40～42 より担持量が少なかった。これは、実施例 40～42 のように、 Na_2CO_3 を添加した場合には、アモルファス相が多くなり、熱衝撃によって微細なクラックがより多く形成されたため考えられる。

【0095】(実施例 43) コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。このコーディエライト化原料に、実施例 1 と同様にバインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加してハニカム形状に成形した後、大気雰囲気中、 1390°C で 2 時間保持することにより焼成した。このコーディエライトハニカム構造体に、周波数が 29 kHz 、出力が 100 W の集束超音波を、衝撃波として与えた。得られたハニカム構造体を実施例 40～42 と同様の方法で触媒成分 (Pt および Rh) を担持させ、その担持量を調べた。また、熱膨張係数、流路方向の圧壊強度を評価し、結果を表 6 に併記した。

【0096】表 6 のように、実施例 43 において、触媒成分の担持量は、Pt 担持量 1.9 g/L 、Rh 担持量 0.2 g/L であった。熱膨張係数は $0.38 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は 10.6 MPa で、目標値を満足している。また、コーディエライト結晶層とアモルファス層の境界部近傍を TEM で観察したところ、幅数 nm 程度の微細なクラックが確認できた。

【0097】(実施例 44～46) コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。このコーディエライト化原料に、実施例 1 と同様にバインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加してハニカム形状に成形した後、大気雰囲気中、 1390°C で 2 時間保持することにより焼成した。このコーディエライトハニカム構造体を、 10 MPa 、 300°C の高温高圧水に 1 時間浸漬する処理を行った (実施例 44)。また、同様にして得たコーディエライトハニカム構造体を、超臨界状態の CO_2 に 30 分浸漬し (実施例 45)、あるいは水酸化ナトリウム水溶液 (濃度: 1 mol/L 、温度: 60°C) に 5 時間浸漬す

る処理を行った (実施例 46)。それぞれにつき、触媒 (Pt および Rh) 担持量、熱膨張係数、流路方向の圧壊強度を評価した結果を表 7 に示す。

【0098】

【表 7】

| サンプ ル | 処 理 条 件 | 触媒担持量 (g/L) | | 熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) | 圧壊強度 (MPa) | 備 考 |
|----------|---|-------------|-----|--|---------------|---------|
| | | Pt | Rh | | | |
| 実施例 44 | 高温高圧水 (10 MPa , 300°C) | 1.5 | 0.3 | 0.39 | 11.9 | 大気雰囲気焼成 |
| 実施例 45 | 超臨界流体 (CO_2) | 2.3 | 0.3 | 0.37 | 11.2 | 大気雰囲気焼成 |
| 実施例 46 | 水酸化ナトリウム水溶液 (1 mol/L , 60°C) | 2.1 | 0.2 | 0.35 | 12.2 | 大気雰囲気焼成 |

【0099】実施例 44～46 において、触媒成分の担持量は、Pt 担持量 $1.5 \sim 2.3 \text{ g/L}$ 、Rh 担持量 $0.2 \sim 0.3 \text{ g/L}$ であり、これらの処理によっても触媒担持を可能とする細孔が形成されていることが確認された。また、表 7 のように、熱膨張係数は $0.35 \sim 0.39 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は $11.2 \sim 12.2 \text{ MPa}$ で、目標値を満足している。

【0100】(実施例 47、48) コーディエライト化

原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。このコーディエライト化原料に、実施例1と同様にバインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加してハニカム形状に成形した後、大気雰囲気中、1390℃で2時間保持することにより焼成した。このコーディエライトハニカム構造体を、 CF_4 を用いてドライエッチングした（実施例47）。エッチング条件は、 CF_4 流量を150ml/min、反応室圧力を13.3Pa、周波数を13.56MHz、供給電

力を300Wとし、10分間のエッチングを行った。また、同様にして得たコーディエライトハニカム構造体を、 Ar_4 を用いてスパッタエッチングした（実施例47）。エッチング条件は、反応室圧力を1.3Pa、周波数を13.56MHz、供給電力を100Wとし、10分間のエッチングを行った。それぞれにつき、触媒（PtおよびRh）担持量、熱膨張係数、流路方向の圧壊強度を評価した結果を表8に示す。

【0101】

【表8】

| サンプル | 処理条件 | 触媒担持量 (g/L) | | 熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | 圧壊強度 (MPa) | 備考 |
|-------|-------------------------------|-------------|-----|--|---------------|---------|
| | | Pt | Rh | | | |
| 実施例47 | ドライエッチング (CF_4) | 1.1 | 0.3 | 0.48 | 11.7 | 大気雰囲気焼成 |
| 実施例48 | スパッタエッチング (Ar) | 1.3 | 0.2 | 0.45 | 12.7 | 大気雰囲気焼成 |

【0102】実施例47、48において、触媒成分の担持量は、Pt担持量1.1～1.3g/L、Rh担持量0.2～0.3g/Lであり、これらの処理によっても触媒担持を可能とする細孔が形成されていることが確認された。また、表8のように、熱膨張係数は0.45～0.46 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は11.7～12.7MPaで、目標値を満足している。

【0103】（実施例49～51）コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用し、Si源の5%を CeO_2 に置換して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、実施例1と同様のハニカム形状に成形した。この成形体を、大気雰囲気中で800℃まで加熱して脱脂を行った後、4000MPaの減圧雰囲気中、1390℃で2時間保持することにより焼成した（実施例49）。また、Al源の5%を CeO_2 に置換したコーディエライト化原料を用い、焼成雰囲気を還元雰囲気である水素雰囲気としたもの（実施例50）、Mg源の5%を CeO_2 に置換したコーディエライト化原料を用い、焼成雰囲気を大気雰囲気としたもの（実施例51）を同様にして製作し、それぞれ熱膨張係数、流路方向の圧壊強度を評価した。表9のように、熱膨張係数は0.78～0.98 $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は10.8～12.1MPaで、目標値を満足している。

【0104】

【表9】

| サンプル | 置換元素 | 酸素吸蔵能 ($\text{O}_2\text{mol}/\text{CeO}_2\text{mol}$) | 触媒担持量 (g/L) | | 熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) | 圧壊強度 (MPa) | 備考 |
|---------|------------------|--|-------------|-----|--|---------------|---------------------|
| | | | Pt | Rh | | | |
| 実施例 4 9 | CeO ₂ | 4.2×10^{-2} | 1.5 | 0.3 | 0.98 | 11.6 | SiをCeで置換 減圧雰囲気焼成 |
| 実施例 5 0 | CeO ₂ | 3.1×10^{-2} | 2.3 | 0.3 | 0.86 | 12.1 | AlをCeで置換 還元雰囲気焼成 |
| 実施例 5 1 | CeO ₂ | 9.6×10^{-2} | 2.1 | 0.2 | 0.78 | 10.8 | MgをCeで置換 大気雰囲気焼成 |

【0105】また、実施例49～51のハニカム構造体に、同様の方法で触媒（PtおよびRh）を担持させたところ、触媒成分の担持量は、Pt担持量1.5～2.3g/L、Rh担持量0.2～0.3g/Lであり、コーディエライトハニカム構造体にCeO₂を含有させることによって触媒担持を可能とする細孔が形成されることが確認された。この触媒担持量は、三元触媒（触媒担持量：1.5g/L）と同等である。また、表9のように、熱膨張係数は0.78～0.98×10⁻⁶/℃、流路方向の圧壊強度は10.8～12.1MPaで、目標値を満足している。

【0106】これら実施例49～51のコーディエライ

トハニカム構造体の酸素吸蔵能を評価した。酸素吸蔵能の評価は、TG-DTA（リガク：TAS-200）のよって行った。製作したCe置換のハニカム構造体を粉碎した粉末20mgを500℃に保持し、O₂：50%（N₂ バランス）の酸素雰囲気と、H₂：2%（N₂ バランス）の還元雰囲気を2回繰返した時の酸化雰囲気と還元雰囲気での重量変化から、放出された酸素量を求めた。この酸素量を評価サンプルに含まれるCeO₂量で割ることにより、Ce置換したコーディエライトハニカム構造体に含まれるCeO₂の1mol当たりのO₂放出量として、酸素吸蔵能を求めた。結果を表9に併記する。

【0107】ここで、比較のために、Ce置換していないコーディエライトハニカム構造体と、CeO₂を担持した三元触媒についても酸素吸蔵能を評価した。三元触媒のCeO₂担持量は、通常の1.25倍の75g/Lとした。その結果、Ce置換していないコーディエライトハニカム構造体では、酸素吸蔵能が見られず、三元触媒の酸素吸蔵能は1.5×10⁻²O₂mol/CeO₂molであった。これに対し、実施例49～51の酸素吸蔵能は、3.1～9.6×10⁻²O₂mol/CeO₂molであり、三元触媒より大きい。

【0108】酸素吸蔵能の最も高い実施例51におけるCeO₂含有量は約2重量%である。実施例51のハニカム構造体1Lで吸蔵可能な酸素量と、三元触媒（CeO₂担持量：75g/L）1Lで吸蔵可能な酸素量がほぼ同等である。酸素吸蔵能の最も高い実施例51と同様に、MgをCeで置換してCeO₂含有量が異なるハニカム構造体を製作したところ、CeO₂含有量が0.01重量%未満である場合、酸素吸蔵能が評価できないほど僅かであり、実質的に酸素吸蔵能を有していないといえる。以上より、CeO₂による酸素吸蔵能を付与するためには、CeO₂含有量が0.01重量%以上必要である。

【0109】（実施例52、53）コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウムを使用し、Mg源の1.2%をPtの酸化物に置換して、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、実施例1と同様のハニカム形状に成形した。この成形体を、大気雰囲気中で1390℃で2時間保持することにより焼成した（実施例52）。得られたコーディエライトハニカム構造体中のPtの含有量は、1.7g/Lであった。また、熱膨張係数、流路方向の圧壊強度を評価したところ、表10のように、熱膨張係数は0.85×10⁻⁶/℃、流路方向の圧壊強度は10.9MPaで、目標値を満足している。

【0110】

【表10】

| サンプル | 置換元素 | 熱衝撃温度差 (°C) | 酸素吸蔵能 (0.2mol/CeO ₂ mol) | Pt含有量 (g/L) | 熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | 圧壊強度 (MPa) | 備考 |
|---------|-------------------------|----------------|--|----------------|--|---------------|--|
| 実施例 5 2 | PtO | — | — | 1.7 | 0.85 | 10.9 | MgをPtで置換 大気雰囲気焼成 |
| 実施例 5 3 | PtO CeO ₂ | 300 | 3.9×10^{-2} | 1.6 | 0.96 | 11.9 | MgをPtで置換 AlをCeで置換 大気雰囲気焼成 再加熱で熱衝撃 |

【0111】また、Mg源の1.2%をPtの酸化物で、Al源の5%をCeO₂で置換したコーディエライト化原料を用いて同様に焼成したものを、室温まで冷却した後、320℃に再加熱し、水(温度:20℃)中に投入して急冷させた(実施例53)。得られたコーディエライトハニカム構造体中のPtの含有量は、1.6g/Lであり、酸素吸蔵能は、 $3.9 \times 10^{-2} \text{O}_2 \text{mol} / \text{CeO}_2 \text{mol}$ であった。また、熱膨張係数、流路方向の圧壊強度を評価したところ、表10のように、熱膨張係数は $0.85 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、流路方向の圧壊強度は10.9MPaで、目標値を満足している。

【0112】以上のようにして得たコーディエライトハニカム構造体の性能を評価するために、炭化水素の浄化試験を行った。実施例1、11~18、25~33、40~53において製作したコーディエライトハニカム構造体に触媒を担持させたセラミック触媒体を、直径15mm、長さ10mmの円柱状に切り出し、モデルガスベンチで各設定温度での浄化率を測定した。モデルガス条件は、C₃H₆が500ppm、O₂が5%のN₂バランスとし、SV=10000として測定を行い、C₃H₆の浄化率が50%に達した温度を50%浄化温度として、測定結果を表11に示した。

【0113】

【表11】

| サンプル | 50%浄化温度 (°C) | 触媒担持量 (g/L) | | 担持方法 | 備考 |
|---------|-----------------|-------------|------|------------|------|
| | | Pt | Rh | | |
| 比較例 8 | 489 | — | — | — | 触媒無し |
| 比較例 9 | 184 | 1.25 | 0.25 | — | 三元触媒 |
| 実施例 1 | 188 | 1.9 | — | エノール溶液 | |
| 実施例 1-1 | 263 | 7.7 | — | ↑ | |
| 実施例 1-2 | 233 | 2.3 | — | ↑ | |
| 実施例 1-3 | 255 | 8.8 | — | ↑ | |
| 実施例 1-4 | 221 | 2.5 | — | ↑ | |
| 実施例 1-5 | 238 | 2.4 | — | ↑ | |
| 実施例 1-6 | 263 | 2.0 | — | ↑ | |
| 実施例 1-7 | 238 | 4.4 | — | ↑ | |
| 実施例 1-8 | 187 | 2.4 | — | ↑ | |
| 実施例 2-5 | 223 | 1.2 | — | CVD | |
| 実施例 2-6 | 233 | 1.0 | — | PVD | |
| 実施例 2-7 | 212 | 1.5 | — | 超臨界流体 | |
| 実施例 2-8 | 204 | 3.7 | — | エノール溶液 | |
| 実施例 2-9 | 206 | 4.1 | — | ↑ | |
| 実施例 3-0 | 190 | 2.6 | — | ↑ | |
| 実施例 3-1 | 194 | 4.1 | — | ↑ | |
| 実施例 3-2 | 206 | 3.4 | — | ↑ | |
| 実施例 3-3 | 195 | 3.8 | — | ↑ | |
| 実施例 4-0 | 221 | 1.2 | 0.2 | エノール溶液+超音波 | |
| 実施例 4-1 | 202 | 1.3 | 0.3 | ↑ | |
| 実施例 4-2 | 206 | 1.1 | 0.2 | ↑ | |
| 実施例 4-3 | 199 | 1.9 | 0.2 | ↑ | |
| 実施例 4-4 | 207 | 1.5 | 0.3 | ↑ | |
| 実施例 4-5 | 200 | 2.3 | 0.3 | ↑ | |
| 実施例 4-6 | 230 | 2.1 | 0.2 | ↑ | |
| 実施例 4-7 | 219 | 1.1 | 0.3 | ↑ | |
| 実施例 4-8 | 211 | 1.3 | 0.2 | ↑ | |
| 実施例 4-9 | 214 | 0.6 | 0.5 | ↑ | |
| 実施例 5-0 | 228 | 1.8 | 1.1 | ↑ | |
| 実施例 5-1 | 210 | 1.3 | 0.2 | ↑ | |
| 実施例 5-2 | 253 | 1.7 | — | — | |
| 実施例 5-3 | 247 | 1.6 | — | — | |

【0114】この時、比較のため、評価装置にセラミック触媒体を入れない場合（比較例8）、コーディエライトハニカム構造体にγ-アルミナを150g/Lコートしたものに、Pt1.25g/L、Rh0.25g/Lと、助触媒としてCeO₂を75g/L担持した三元触媒（比較例9）についても、浄化性能の評価を行い、結果を表11に併記した。

【0115】表11に明らかなように、セラミック触媒体を入れない比較例8の場合は、浄化温度は約500℃と高いが、比較例9の三元触媒では、184℃に低くなっている。これに対し、実施例では、比較例9の三元触

媒と同程度の触媒担持量において、50%浄化温度が187～263℃と、三元触媒と同等かやや高い程度であり、セラミック触媒体を入れない比較例8の半分程度となっていて、高い浄化性能を有していることがわかる。

【0116】さらに、セラミック触媒体において担持された触媒金属粒子の状態と、浄化性能との関係を調べるために、以下の試験を行った。まず、評価サンプルとして、Si源の10%をSiと価数の異なる元素の酸化物（Ga₂O₃）で置換したコーディエライト化原料を成形、焼成（大気雰囲気、1390℃、2時間）して得たコーディエライトハニカム構造体に、塩化白金酸0.0

7mol/L、塩化ロジウム0.05mol/Lを含むエタノール溶液を用いて触媒成分を担持させたセラミック触媒体を作製した。この時、超音波をかけながら、エタノール溶液に浸漬（10分間）し、乾燥、焼成（大気雰囲気中、800℃、2時間）したものをサンプル1、超音波をかけずに、エタノール溶液に浸漬、乾燥、焼成したものをサンプル2、サンプル2をさらに熱処理（1000℃、50時間）して熱劣化させたものをサンプル3とした。

【0117】また、サンプル1～3と同じコーディエライトハニカム構造体を担体とし、塩化白金酸0.005mol/L、塩化ロジウム0.003mol/Lを含む水溶液を用いて、触媒成分を担持させたセラミック触媒体を作製し、サンプル4とした。同様に、塩化白金酸0.0025mol/L、塩化ロジウム0.0015mol/Lを含む水溶液を用いて、触媒成分を担持させた

セラミック触媒体を作製し、サンプル5とした。この時、超音波をかけなかった以外は同様の方法で、浸漬、乾燥、焼成した。

【0118】これら評価サンプル1～5のセル壁表面をTEM観察し、触媒金属粒子の担持状態を調べた。TEM観察は、サンプル1～3は20万倍；サンプル4～5は5万倍の倍率で観察し、1視野当たり30点について触媒金属粒子間の間隔を測定した。これを5視野で測定して、触媒金属粒子の平均間隔を求めた。結果を表12に示す。また、これら評価サンプル1～5について、上記したと同様の方法でC₃H₆の50%浄化温度を測定したところ、それぞれ254℃、336℃、460℃、472℃、484℃であった。

【0119】

【表12】

| サンプル番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|------|
| 50%浄化温度(℃) | 254 | 336 | 460 | 472 | 484 |
| 触媒金属粒子の平均間隔(nm) | 23 | 74 | 108 | 850 | 1009 |

【0120】表12において、平均間隔が1000nmを越えているサンプル5は、C₃H₆の50%浄化温度が484℃であり、上記表11のように触媒担持なしの比較例8における50%浄化温度とほとんど同じで、ほとんど浄化性能を有していないといえる。これに対し、平均間隔が1000nm以下の850℃であるサンプル4は、50%浄化温度が472℃と若干の浄化性能が見られる。また、熱劣化させたサンプル3は、触媒金属粒子の平均間隔が108nmと、サンプル4、5に比し小さくなっており、C₃H₆の50%浄化温度も460℃と低くなっている。サンプル2は、50%浄化温度が33

6℃で触媒金属粒子の平均間隔が74nm、サンプル1は、50%浄化温度が254℃で平均間隔が23nmであり、触媒金属粒子の平均間隔が小さくなるほど50%浄化温度が低くなっている。以上より、所望の浄化性能を有するには、触媒金属粒子の平均間隔が1000nm以下、好ましくは100nm以下であることが必要であり、平均間隔が小さいほど浄化性能が向上する。また、サンプル1のように、担持時に超音波を用いると、触媒成分が細孔に入り込みやすくなり、平均間隔をより小さくできることがわかる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

ターマコード (参考)

B 0 1 J 23/63

B 0 1 J 23/62

A

23/60

23/66

A

23/62

23/68

A

23/648

23/89

A

23/652

32/00

23/656

B 0 1 D 53/36

1 0 4 Z

23/66

B 0 1 J 23/56

3 0 1 A

23/68

23/64

1 0 2 A

23/89

1 0 3 A

32/00

1 0 4 A

C 0 4 B 35/00

C 0 4 B 35/00

H

35/64

35/64

A

- (72) 発明者 中西 友彦
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会
社日本自動車部品総合研究所内
- (72) 発明者 上田 剛志
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内
- (72) 発明者 田中 政一
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
社デンソー内

Fターム(参考) 4D048 AA18 AB01 AB03 AC06 BA01X
BA03X BA06X BA10X BA16Y
BA17X BA19X BA20X BA21Y
BA23Y BA24Y BA25Y BA26X
BA27Y BA28Y BA30X BA31Y
BA32Y BA33X BA34Y BA35Y
BA36X BA37Y BA38Y BA41X
BB02
4G030 AA07 AA14 AA36 AA37 BA24
BA34 CA01 CA10 GA24 GA26
GA32
4G069 AA01 AA03 AA08 AA12 BA13A
BA13B BB02A BB02B BB04A
BB04B BC17A BC17B BC21A
BC22A BC31A BC32A BC33A
BC35A BC43A BC43B BC54A
BC55A BC56A BC58A BC59A
BC59B BC60A BC62A BC66A
BC66B BC67A BC68A BC69A
BC71B BC75B CA03 CA07
CA10 CA15 DA05 EA18 EC09X
EC27 ED03 FA01 FA02 FB01
FB13 FB18 FB19 FC10